

QFL - 5608:
Métodos Ab Initio Multiconfiguracionais:
Introdução e Aplicações Recentes
Lista de Exercícios V

Antonio Carlos Borin

23/04/2015

1. A molécula de água contém 2 átomos de hidrogênio e um de oxigênio. Para representá-la minimamente (empregando a base mínima STO-3G), é necessário empregar uma função do tipo s em cada átomo de hidrogênio e uma função $1s$, uma $2s$ e 3 funções p (p_x, p_y, p_z) no átomo de oxigênio; ou seja, 5 funções no átomo de oxigênio e uma em cada hidrogênio totalizando 7 funções. As integrais envolvendo apenas um elétron são as correspondentes à energia cinética

$$T_{\mu\nu} = \langle \mu | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \nu \rangle$$

e a energia potencial nuclear

$$V_{\mu\nu} = \langle \mu | -\sum_k^{\text{nucleos}} \frac{Z_k}{r_k} | \nu \rangle .$$

As integrais envolvendo 2 elétrons são:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \phi_\mu(1)\phi_\nu(1)\frac{1}{r_{12}}\phi_\lambda(2)\phi_\sigma(2)dr_1dr_2.$$

- (a) Determine o número de integrais de um elétron que precisam ser calculadas. Lembre que μ e ν representam as contidas no conjunto base, que neste caso contém 7 funções. Não esqueça de considerar a quantidade de núcleos existentes na molécula, quando for o caso.
- (b) O número de integrais obtido no item acima corresponde às funções base contraídas, cada uma das quais é composta por 3 funções (lembre que a base mínima, STO-3G, contém 3 funções primitivas). Calcule o número de integrais de um e dois elétrons envolvendo as funções primitivas. Observe que o número de integrais de dois elétrons é muito superior ao de 1 elétron.
- (c) Suponha que um número real, ou *floating point number*, necessita de 8 bytes para ser armazenado. Com essa informação, calcule a quantidade de disco necessária para armazenar a quantidade de integrais obtida no item b. Se o cálculo for feito com um processador Core Duo de 3GHz, com velocidade computacional de 1Gflop/s (flop = floating point operation), estime o tempo de computação (em segundo de cpu) necessário para calcular todas essas integrais, supondo que o número total de operações *floating point* é 32 vezes o número de integrais (1 flop = por exemplo, multiplicação, adição, etc.)

- (d) Empregando argumentos de simetria podemos reduzir o número de integrais. Por exemplo, empregando a regra do *turn over* obtemos

$$T_{\mu\nu} = \langle \mu | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \nu \rangle = \langle \nu | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \mu \rangle,$$

sendo o mesmo válido para as integrais envolvendo a energia potencial nuclear. Desta forma, o número total de integrais, envolvendo as funções bases contraídas, é reduzido para $N(N+1)/2$, onde N é o número de funções base contraídas. Quando as funções base μ e ν forem as mesmas (mas possivelmente em átomos diferentes) a simetria poderá reduzir ainda mais o número de integrais, uma vez que essas funções são compostas pelas mesmas primitivas. Calcule o número de integrais empregando simetria e compare com o valor obtido no item a.

- (e) Empregando argumentos de simetria, o número de integrais de dois elétrons será reduzido para $N(N+1)(N^2+N+2)/8$. Calcule o número total de integrais de dois elétrons usando simetria e compare com o resultado obtido no item b.

2. Para obter os orbitais moleculares Hartree-Fock é necessário resolver o determinante secular HF

$$\begin{vmatrix} F_{11} - ES_{11} & F_{12} - ES_{12} & \cdots & F_{1N} - ES_{1N} \\ F_{21} - ES_{11} & F_{22} - ES_{22} & \cdots & F_{2N} - ES_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{N1} - ES_{N1} & F_{N2} - ES_{N2} & \cdots & F_{NN} - ES_{NN} \end{vmatrix} = 0,$$

sendo

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= \langle \mu | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \nu \rangle - \sum_k^{\text{nucleos}} Z_k \langle \mu | -\frac{1}{r_k} | \nu \rangle \\ &\quad + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda | \nu\sigma) \right]; \\ P_{\lambda\sigma} &= 2 \sum a_{\lambda i} a_{\sigma i} \end{aligned}$$

com os valores de a representando os coeficientes das funções base nos orbitais moleculares ocupados. Portanto, para resolver o determinante secular precisamos calcular os valores de $F_{\mu\nu}$ e as integrais de overlap $S_{\mu\nu}$. Para calcular $F_{\mu\nu}$ precisamos dos elementos de matriz $P_{\lambda\sigma}$; para iniciar o processo, podemos supor os coeficientes $a = 0$, calcular os $F_{\mu\nu}$ e $S_{\mu\nu}$, montar o determinante e resolvê-lo. Obteremos assim, os primeiros orbitais moleculares, e as energias; ou seja, um novo conjunto de coeficientes a , que serão empregados para calcular a nova matriz P , que será utilizada para construir a nova matriz de Fock e, conseqüentemente, o novo determinante. O processo é repetido até atingirmos a convergência. Vamos iniciar discutindo um pouco sobre a matriz de overlap. Com a base mínima para descrever os átomos de hidrogênio e oxigênio disposta conforme a Figura 1, construa a matriz S (de overlap). Usando argumento de simetria, indique os elementos de matriz S que serão iguais a 1 ou 0 e os que serão diferentes de zero.

3. Construa um gráfico representando o produto das seguintes funções gaussianas (não normalizadas) e interprete o resultado.

$$\psi_1 = e^{-2(x-1)^2} \quad (1)$$

$$\psi_2 = e^{-3(x-1)^2} \quad (2)$$

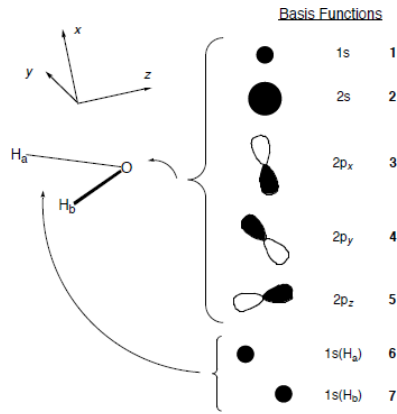


Figura 1: Conjunto base mínimo para a molécula de H_2O .

4. Mostre que o produto de uma função gaussiana (não normalizada) centrada em \mathbf{R}_A e outra centrada em \mathbf{R}_B ,

$$\psi_1 = e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|^2} \quad \psi_2 = e^{-\beta|\mathbf{r}-\mathbf{R}_B|^2} \quad (3)$$

é o mesmo que uma função gaussiana com centro em

$$\mathbf{R}_p = \frac{\alpha\mathbf{R}_A + \beta\mathbf{R}_B}{\alpha + \beta} \quad (4)$$

Observação: você pode usar apenas o caso unidimensional.

5. Suponha que a molécula de H_2 seja descrita utilizando um conjunto base mínimo ($\{\psi_i\}$), que gera o seguinte conjunto de orbitais moleculares:

$$\psi_1 = [2(1 + S_{12})]^{-1/2}(\psi_1 + \psi_2) \quad (5)$$

$$\psi_2 = [2(1 + S_{12})]^{-1/2}(\psi_1 - \psi_2) \quad (6)$$

Mostre que o conjunto de orbitais moleculares é ortonormal.

6. \hat{H} é um operador Hamiltoniano que pode ser escrito como a soma de Hamiltonianos de uma única partícula ($h(i)$): $\hat{H} = \sum_{i=1}^N h(i)$. Sabendo que

$$h(i)\chi_j(\mathbf{x}_i) = \varepsilon_j(\mathbf{x}_i), \quad (7)$$

mostre que um Produto de Hartree é autofunção de \hat{H} . Qual os autovalores?

7. Considere os seguintes determinantes de Slater:

$$|K\rangle = |\chi_i\chi_j\rangle \quad (8)$$

$$|L\rangle = |\chi_k\chi_l\rangle, \quad (9)$$

sendo χ_a spin-orbitais. Mostre que:

$$\langle K|L\rangle = \delta_{ik}\delta_{jl} - \delta_{il}\delta_{jk}. \quad (10)$$

Lembre que o *overlap* será diferente de zero se: $k = i$ e $l = j$, que corresponde a $|L\rangle = |K\rangle$ e, neste caso, ele será igual a 1; se $k = j$ e $l = i$, $|L\rangle = |\chi_i\chi_j\rangle = -|K\rangle$ e, portanto, ele será -1 .

8. Um único determinante de Slater não é necessariamente autofunção do operador de spin eletrônico total. Assim, mesmo no caso da aproximação Hartree-Fock, para a autofunção ϕ_0 ser uma autofunção de \hat{S}^2 , é necessário escrever ϕ_0 como uma combinação linear de determinantes de Slater, chamada *configuração adaptada de spin*. Como um exemplo, considere um sistema contendo dois elétrons e os quatro determinantes de Slater possíveis: $\phi_1 = (2)^{-1/2}|\psi_1^\alpha(1)\psi_2^\alpha(2)|$, $\phi_2 = (2)^{-1/2}|\psi_1^\alpha(1)\psi_2^\beta(2)|$, $\phi_3 = (2)^{-1/2}|\psi_1^\beta(1)\psi_2^\alpha(2)|$ e $\phi_4 = (2)^{-1/2}|\psi_1^\beta(1)\psi_2^\beta(2)|$. Mostre que os determinantes de Slater ϕ_1 e ϕ_4 são autofunções de \hat{S}^2 , com autovalor $2\hbar^2$ (com $S = 1$). A partir de ϕ_2 e ϕ_3 , obtenha as combinações lineares com $S = 1; M_S = 0$ e $S = 0; M_S = 0$.