

## 2.2 Molécula de H<sub>2</sub>

Para a molécula de H<sub>2</sub> podemos escrever o Hamiltoniano como sendo

$$\left[ \frac{\hat{p}_A^2}{2M} + \frac{\hat{p}_B^2}{2M} + \frac{\hat{p}_1^2}{2m_e} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_e} - \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|} - \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_B|} - \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_A|} - \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_B|} + \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \right] |\Psi\rangle = E_T |\Psi\rangle \quad (2.43)$$

sendo  $M$  a massa do próton e  $m_e$  a massa do elétron. Usando unidades atômicas, podemos escrever a equação de Schrodinger acima como

$$\left[ -\frac{1}{2M}\nabla_A^2 - \frac{1}{2M}\nabla_B^2 - \frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_B|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_A|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_B|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \frac{1}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) = E_T \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) \quad (2.44)$$

onde  $M = M/m_e$  agora é a massa do próton relativa à do elétron.

### Digressão: Aproximação de Born-Oppenheimer

Como os núcleos atômicos são muito mais pesados que os elétrons, i.e.  $M \gg 1$ , sabemos que seu movimento deve ser muito mais lento do que os movimentos dos elétrons. Desta forma, podemos separar a função de onda do movimento eletrônico da função de onda do movimento nuclear, tal que podemos escrever a função de onda molecular como sendo

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) = \sum_e \Psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Phi_e(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) \quad (2.45)$$

onde a soma é feita sobre todos os estados eletrônicos, que são ortonormais entre si,  $\langle \Psi_e | \Psi_{e'} \rangle = \delta_{ee'}$ . Como os núcleos são muito lentos, a função de onda eletrônica  $\Psi_e$  deve depender parametricamente da posição dos núcleos. Já função de onda dos núcleos, representada por  $\Phi_k$ , pode ser resolvida separadamente.

A equação de Schrodinger para a função de onda eletrônica pode ser então escrita como

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_B|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_A|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_B|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \frac{1}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \right] \Psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E_e(\{\mathbf{R}_n\}) \Psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.46)$$

cujas energia eletrônica,  $E_e(\{\mathbf{R}_n\})$ , depende parametricamente da posição dos núcleos dos

átomos.

Para a função de onda dos núcleos temos a seguinte equação de Schrodinger como escrita na forma

$$\left[ -\frac{1}{2M} \nabla_A^2 - \frac{1}{2M} \nabla_B^2 + E_e(\{\mathbf{R}_n\}) \right] \Phi_e(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) = E \Psi_e(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B), \quad (2.47)$$

onde a dependência com a energia eletrônica,  $E_e(\{\mathbf{R}_n\})$ , entra como um potencial efetivo para os núcleos.

Assim como vimos no caso do átomo de He, sabemos que função de onda eletrônica molecular com 2 elétrons no estado fundamental deve ser escrita em termos de um determinante de Slater na forma

$$\Psi_0(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi(\mathbf{r}_1) |\uparrow\rangle & \psi(\mathbf{r}_1) |\downarrow\rangle \\ \psi(\mathbf{r}_2) |\uparrow\rangle & \psi(\mathbf{r}_2) |\downarrow\rangle \end{vmatrix} \quad (2.48)$$

onde  $\psi(\mathbf{r})$  é a **função de onda molecular de 1 elétron**. Nesse caso, podemos escrever

$$\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(\mathbf{r}_1) \psi(\mathbf{r}_2) \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \right]. \quad (2.49)$$

Uma das soluções desse problema é escrever a função de onda molecular de 1 elétron,  $\psi(\mathbf{r})$ , em termos de **funções de onda atômicas de 1 elétron**,  $\phi_i(\mathbf{r})$ , localizadas em cada núcleo atômico de H de tal forma que

$$\psi(\mathbf{r}) = c_A \phi_A(\mathbf{r}) + c_B \phi_B(\mathbf{r}), \quad (2.50)$$

seja uma **combinação linear dos orbitais atômicos (LCAO, do inglês, Linear Combination of Atomic Orbitals)**. A normalização dos orbitais atômicos é dada por

$$\langle \phi_A | \phi_A \rangle = \langle \phi_B | \phi_B \rangle = 1, \quad (2.51)$$

mas a não-ortogonalidade entre os dois orbitais leva a um *overlap* dado por

$$S = \langle \phi_A | \phi_B \rangle = \langle \phi_B | \phi_A \rangle = \int \phi_A^*(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.52)$$

A energia do estado fundamental eletrônico molecular é calculada por

$$E = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} = \frac{2(c_A^2 H_{AA} + 2c_A c_B H_{AB} + c_B^2 H_{BB}) + c_A^2 G_{AA} + 2c_A c_B G_{AB} + c_B^2 G_{BB}}{c_A^2 + 2c_A c_B S + c_B^2} \quad (2.53)$$

onde

$$H_{ij} = H_{ji} = \left\langle \phi_i(\mathbf{r}_1) \left| -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_B|} + \frac{1}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \right| \phi_j(\mathbf{r}_1) \right\rangle \quad (2.54)$$

e

$$\begin{aligned}
G_{ij} = G_{ji} = & c_A^2 \left\langle \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_A(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_A(\mathbf{r}_2) \right\rangle \\
& + c_A c_B \left\langle \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_A(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_B(\mathbf{r}_2) \right\rangle \\
& + c_A c_B \left\langle \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_B(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_A(\mathbf{r}_2) \right\rangle \\
& + c_B^2 \left\langle \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_B(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_B(\mathbf{r}_2) \right\rangle
\end{aligned} \tag{2.55}$$

Afim de minimizar  $E$  devemos otimizar os orbitais  $\psi$  de 1 elétron, modificando os parâmetros  $c_A$  e  $c_B$ . Podemos derivar a equação para energia  $E$  com respeito a  $c_A$  e  $c_B$ , e com isso chegamos a um sistema de equações para esses coeficientes que pode ser escrito como

$$\begin{pmatrix} F_{AA} & F_{AB} \\ F_{AB} & F_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} \tag{2.56}$$

com  $F_{ij} = H_{ij} + G_{ij}$  sendo o **operador de Fock**. O sistema de equações acima é conhecido como **equações de Hartree-Fock-Roothan**. Embora esse sistema de equações pareça um sistema linear, devemos levar em conta que os operadores de Fock,  $F_{ij}$ , dependem de  $c_A$  e  $c_B$ .

Um método de solução consiste em ter um chute inicial para  $c_A$  e  $c_B$ , em seguida calcular os elementos de matriz para  $F_{ij}$  e resolver o sistema linear usando que

$$\begin{vmatrix} F_{AA} - E & F_{AB} - ES \\ F_{AB} - ES & F_{BB} - E \end{vmatrix} = 0 \tag{2.57}$$

tal que

$$(F_{AA} - E)(F_{BB} - E) - (F_{AB} - ES)^2 = 0 \tag{2.58}$$

e usando a simetria que  $F_{AA} = F_{BB}$  chegamos aos autovalores de energia iguais a

$$E_{\pm} = \frac{F_{AA} \pm F_{AB}}{1 \pm S} \tag{2.59}$$

cujos autovetores associados são

$$\psi_{\pm}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2[1 \pm S]}} [\phi_A(\mathbf{r}) \pm \phi_B(\mathbf{r})] \tag{2.60}$$

onde o sinal  $+$  representa uma combinação simétrica dos orbitais atômicos e o sinal  $-$  representa a combinação anti-simétrica dos orbitais.

Assim como no caso do átomo de He, podemos usar como orbitais atômicos do a função de

onda do orbital 1s de átomos hidrogenóides, ou orbital 1s de Slater generalizado, na forma

$$\phi_n(\mathbf{r}) = \left(\frac{\zeta^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\zeta|\mathbf{r}-\mathbf{R}_n|} \quad (2.61)$$

com  $n = A, B$  representando cada núcleo de H. O *overlap* dessas funções de base pode ser calculado como

$$S(w) = \int \phi_A^*(\mathbf{r})\phi_B(\mathbf{r})d\mathbf{r} = e^{-w} \left(1 + w + \frac{w^2}{3}\right) \quad (2.62)$$

onde  $w = \zeta R_{AB}$  com  $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$  sendo a distância entre os dois núcleos. A integrais de 1 elétron necessárias são

$$\left\langle \phi_A \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_A \right\rangle = \left\langle \phi_B \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_B \right\rangle = \frac{\zeta^2}{2} \quad (2.63)$$

$$\left\langle \phi_A \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_B \right\rangle = \left\langle \phi_B \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_A \right\rangle = -\zeta^2 \left[ \frac{S(w)}{2} + K(w) \right] = \frac{\zeta^2}{2} e^{-w} \left(1 + w - \frac{w^2}{3}\right) \quad (2.64)$$

$$\left\langle \phi_A \left| -\frac{1}{r_{1A}} \right| \phi_A \right\rangle = \left\langle \phi_B \left| -\frac{1}{r_{1B}} \right| \phi_B \right\rangle = -\zeta \quad (2.65)$$

$$\left\langle \phi_A \left| -\frac{1}{r_{1B}} \right| \phi_A \right\rangle = \left\langle \phi_B \left| -\frac{1}{r_{1A}} \right| \phi_B \right\rangle = \zeta J(w) = \zeta e^{-2w} \left(1 + \frac{1}{w}\right) - \frac{\zeta}{w} \quad (2.66)$$

$$\left\langle \phi_A \left| -\frac{1}{r_{1A}} \right| \phi_B \right\rangle = \left\langle \phi_B \left| -\frac{1}{r_{1B}} \right| \phi_A \right\rangle = \zeta K(w) = -\zeta e^{-w} (1 + w) \quad (2.67)$$

e as integrais de 2 elétrons são

$$\left\langle \phi_A(1)\phi_A(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_A(1)\phi_A(2) \right\rangle = \frac{5\zeta}{8} \quad (2.68)$$

$$\left\langle \phi_A(1)\phi_B(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_A(1)\phi_B(2) \right\rangle = \zeta J'(w) = \zeta \left[ \frac{1}{w} - e^{-2w} \left( \frac{1}{w} + \frac{11}{8} + \frac{3w}{4} + \frac{w^2}{6} \right) \right] \quad (2.69)$$

$$\left\langle \phi_A(1)\phi_A(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_A(1)\phi_B(2) \right\rangle = \zeta L(w) = \zeta \left[ e^{-w} \left( w + \frac{1}{8} + \frac{5}{16w} \right) - e^{-3w} \left( \frac{1}{8} + \frac{5}{16w} \right) \right] \quad (2.70)$$

$$\begin{aligned} \left\langle \phi_A(1)\phi_A(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_B(1)\phi_B(2) \right\rangle &= \zeta K'(w) = \frac{\zeta}{5} \left\{ -e^{-2w} \left( -\frac{25}{8} + \frac{23w}{4} + 3w^2 + \frac{w^3}{3} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{6}{w} [S^2(w)(\gamma + \ln w) - S'^2(w)E_1(4w) + 2S(w)S'(w)E_1(2w)] \right\} \end{aligned} \quad (2.71)$$

com  $S'(w) = e^w \left(1 - w + \frac{w^2}{3}\right)$ ,  $\gamma = 0.57721$  denominada constante de Euler, e  $E_1(x) = \int_x^\infty \frac{e^{-t}}{t} dt$  que é a integral exponencial.

Desta forma, temos que

$$H_{AA} = H_{BB} = \frac{\zeta^2}{2} - \zeta + \zeta J(w) + \frac{1}{R_{AB}} \quad (2.72)$$

$$H_{AB} = H_{BA} = -\zeta^2 \left[ \frac{S(w)}{2} + K(w) \right] + 2\zeta K(w) + \frac{S(w)}{R_{AB}} \quad (2.73)$$

e que

$$G_{AA} = c_A^2 \left( \frac{5\zeta}{8} \right) + 2c_A c_B \zeta L(w) + c_B^2 \zeta J'(w) \quad (2.74)$$

$$G_{BB} = c_B^2 \left( \frac{5\zeta}{8} \right) + 2c_A c_B \zeta L(w) + c_A^2 \zeta J'(w) \quad (2.75)$$

$$G_{AB} = G_{BA} = (c_A^2 + c_B^2) \zeta L(w) + c_A c_B \zeta K'(w) + c_B c_A \zeta J'(w) \quad (2.76)$$

### 2.2.1 Densidade Eletrônica

A normalização da função de onda total dos dois elétrons é dada por  $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ . De modo que,

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \iint |\Psi(x_1, x_2)|^2 dx_1 dx_2 \quad (2.77)$$

tal que podemos definir uma densidade eletrônica como sendo

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_s \int |\Psi(\mathbf{r}, s, x_2)|^2 dx_2 \quad (2.78)$$

de modo que  $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 2$  é o número de elétrons no sistema.

Usando a função de onda do estado fundamental da molécula de H<sub>2</sub>,  $\Psi(x_1, x_2) = \psi(\mathbf{r}_1) \psi(\mathbf{r}_2) |00\rangle$  tal que

$$\rho(\mathbf{r}) = 2|\psi(\mathbf{r})|^2 \int |\psi(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_2 = 2|\psi(\mathbf{r})|^2 \quad (2.79)$$

e usando a definição dos orbitais moleculares, concluímos que

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \frac{1}{(1 \pm S)} |\phi_A(\mathbf{r}) \pm \phi_B(\mathbf{r})|^2 \\ &= \frac{\zeta^3}{\pi(1 \pm S)} |e^{-\zeta|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|} \pm e^{-\zeta|\mathbf{r}-\mathbf{R}_B|}|^2 \end{aligned} \quad (2.80)$$