



Universidade Federal do Rio de Janeiro

Programa de Engenharia Química - PEQ/COPPE

COQ 875 - Química Quântica de Moléculas e Sólidos | 2025.2

## Lista 02 - Átomo de He e Molécula de H<sub>2</sub>

*Prof. Elvis Soares*

Data de Entrega: 29/7/25

1. **Spin de sistema de 2 elétrons:** Para um sistema de dois elétrons, os estados de spin possíveis são representados por  $|sm_s\rangle$  dados por

$$\begin{aligned} |11\rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle \\ |10\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ |1-1\rangle &= |\downarrow\downarrow\rangle \\ |00\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle), \end{aligned} \quad (1)$$

onde  $|\uparrow\rangle$  e  $|\downarrow\rangle$  são os estados de spin para 1 elétron, e que o operador spin total é dado por  $\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2$ .

Discuta sobre a simetria de permutação em cada estado  $|sm_s\rangle$ . Quais estados são simétricos e quais anti-simétricos?

2. **Átomo de He:** Considere uma função de onda tentativa para o estado fundamental do átomo de He escrita na forma

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(r_1)\psi(r_2)$$

onde  $\psi(r)$  é a função de onda de 1 elétron. Podemos usar uma função de onda de 1 elétron num modelo de 1 parâmetro, com

$$\psi(r) = Ce^{-\xi r}$$

sendo o orbital de Slater 1s normalizado, onde  $\xi$  um parâmetro a ser determinado e  $C$  uma constante de normalização. Nessa questão usaremos unidades atômicas.

O hamiltoniano do átomo de He pode ser escrito como

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{W}_{12}$$

com

$$\hat{H}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{2}{r_i} \quad \text{e} \quad \hat{W}_{12} = \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

- (a) Determine a constante de normalização  $C$  do orbital 1s de Slater.
- (b) Determine os seguintes valores esperados  $\langle \hat{H}_1 \rangle$  e  $\langle \hat{H}_2 \rangle$ .
- (c) Determine o valor esperado da energia de interação entre os elétrons  $\langle \hat{W}_{12} \rangle$ .

*Dica:* Efetue primeiramente as integrais em  $\theta_1$ ,  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$ . Em seguida, escolha o ângulo entre  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$  como sendo o ângulo azimutal  $\theta_2$ , tal que

$$\langle \hat{W}_{12} \rangle = 8\pi^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\pi \frac{|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_2}} r_1^2 r_2^2 \sin \theta_2 d\theta_2 dr_2 dr_1,$$

e use que

$$\int_0^\pi \frac{\sin \theta_2 d\theta_2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_2}} = \begin{cases} \frac{2}{r_1}, & r_1 > r_2, \\ \frac{2}{r_2}, & r_1 < r_2, \end{cases}$$

- (d) Determine o valor do parâmetro  $\xi$  para o qual o valor de  $\langle \hat{H} \rangle$  seja mínimo. Qual é o valor da energia do estado fundamental nesse caso? Compare com o valor experimental que é de -78.975 eV.
  - (e) Sabendo que os estados de spin para dois elétrons são aqueles da Questão 1, e usando a simetria de permutação da função de onda do estado fundamental do átomo de He determine qual o estado de spin representa o estado fundamental  $\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi(s_1, s_2)$ .
3. **Molécula de  $\text{H}_2$ :** Considere a função de onda tentativa para o estado fundamental da molécula de  $\text{H}_2$  escrita na forma

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2)$$

onde  $\psi(r)$  é a função de onda de 1 elétron escrita em LCAO na forma

$$\psi(\mathbf{r}) = c_a\phi_a(\mathbf{r}) + c_b\phi_b(\mathbf{r})$$

com o orbital de Slater 1s normalizado sendo escrito como

$$\phi_i(r) = Ce^{-\xi|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|}$$

onde  $i = a, b$ ,  $\xi$  um parâmetro a ser determinado e  $C$  uma constante de normalização. Nessa questão novamente usaremos unidades atômicas. A normalização dos estados de Slater nos dá que

$$\langle \phi_a | \phi_a \rangle = \langle \phi_b | \phi_b \rangle = 1$$

e a função de overlap é dada por

$$S_{ab} = \langle \phi_a | \phi_b \rangle.$$

O Hamiltoniano da molécula de  $H_2$  pode ser escrito como

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^2 \left( \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_b|} \right) + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

tal que a energia do estado fundamental é dada por

$$E = \frac{\langle \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | \hat{H} | \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle}{\langle \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle}$$

(a) Mostre que a energia pode ser calculada explicitamente como

$$E = \frac{2(c_a^2 H_{aa} + 2c_a c_b H_{ab} + c_b^2 H_{bb}) + c_a^2 G_{aa} + 2c_a c_b G_{ab} + c_b^2 G_{bb}}{c_a^2 + 2c_a c_b S_{ab} + c_b^2}$$

onde

$$H_{ij} = H_{ji} = \left\langle \phi_i(\mathbf{r}_1) \left| -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_a|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_b|} \right| \phi_j(\mathbf{r}_1) \right\rangle$$

e

$$\begin{aligned} G_{ij} = G_{ji} = \frac{1}{c_a^2 + 2c_a c_b S_{ab} + c_b^2} \left\{ c_a^2 \left\langle \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_a(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_a(\mathbf{r}_2) \right\rangle \right. \\ + c_a c_b \left\langle \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_a(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_b(\mathbf{r}_2) \right\rangle \\ + c_a c_b \left\langle \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_b(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_a(\mathbf{r}_2) \right\rangle \\ \left. + c_b^2 \left\langle \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_b(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_b(\mathbf{r}_2) \right\rangle \right\} \end{aligned}$$

(b) Derive a equação para  $E$  com respeito a  $c_a$  e  $c_b$  mantendo  $G_{ij}$  fixos e mostre que as

equações resultantes podem ser escritas na forma matricial como sendo

$$\begin{pmatrix} F_{aa} & F_{ab} \\ F_{ab} & F_{bb} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & S_{ab} \\ S_{ab} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix}$$

com  $F_{ij} = 2H_{ij} + G_{ij}$ .

**(Desafio)** A partir do orbital de Slater, calcule os elementos de matriz de  $H_{ij}$ ,  $G_{ij}$  e  $S_{ab}$  e escreva seus resultados em termos de  $\xi$  e  $R_{ab} = |\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|$  é a distância entre os dois núcleos. Sugestão: use ferramentas como *Mathematica* ou *Simpy* para facilitar os cálculos de algumas integrais.