



Universidade Federal do Rio de Janeiro

Programa de Engenharia Química - PEQ/COPPE

COQ 875 - Química Quântica de Moléculas e Sólidos | 2025.2

Lista 03 - Método de Hartree-Fock

Prof. Elvis Soares

Data de Entrega: 07/8/25

1. **Bases gaussianas:** As funções de base gaussianas primitivas são definidas como sendo

$$\phi_{nlm}^{\text{GTO}}(\mathbf{r}) = \mathcal{N} r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_{lm}(\theta, \phi)$$

onde \mathcal{N} é uma constante de normalização e n, l, m são os números quânticos referentes aos orbitais atômicos.

- (a) Determine a constante de normalização \mathcal{N} do orbital 1s gaussiano.
- (b) Mostre que o produto de dois orbitais gaussianos 1s distintos centralizados em \mathbf{R}_A e \mathbf{R}_B pode ser escrito como um novo orbital gaussiano 1s centralizado em \mathbf{R}_P na seguinte forma

$$\phi_{1s}^{\text{GTO}}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \phi_{1s}^{\text{GTO}}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_B) = K_{AB} \phi_{1s}^{\text{GTO}}(p, \mathbf{r} - \mathbf{R}_P)$$

e escreva os termos K_{AB} , p e \mathbf{R}_P como função das variáveis α , β , \mathbf{R}_A e \mathbf{R}_B .

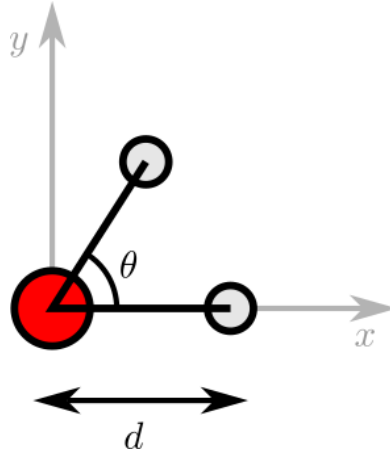
2. **Molécula da Água:** Usando como base o notebook *PySCF.ipynb* e a geometria da água como representado na figura a seguir

Utilize o conjunto de base 6-31G** e o método *HF* nos cálculos.

- (a) Faça um gráfico da energia da molécula como função do comprimento d da ligação $H - O$ para o ângulo $\theta = 104.5^\circ$. Faça os cálculos de HF para $d \in [1.0, 3.0]$ e escolha o passo Δd que achar apropriado. Em seguida, faça um fit da energia próximo do mínimo usando a função

$$E(d) = E_0 + a(1 - e^{-b(d-d_0)})^2$$

e determine as constantes E_0 , a , b e d_0 .



(b) Faça um gráfico da energia da molécula como função do ângulo θ entre as ligações dos H e o O para o comprimento de ligação igual a $d = 1.733$ u.a. Faça os cálculos de HF para $\theta \in [90^\circ, 180^\circ]$ e escolha o passo $\Delta\theta$ que achar apropriado. Em seguida, faça um fit da energia próximo do mínimo usando a função

$$E(\theta) = E_0 + a(\cos[b(\theta - \theta_0)] - 1)$$

e determine as constantes E_0 , a , b e θ_0 .

(c) Expanda as expressões dos itens (a) e (b) ao redor do mínimo e mostre que as expressões são dadas por

$$E(d) \approx E_0 + \frac{k_d}{2}(d - d_0)^2$$

e

$$E(\theta) \approx E_0 + \frac{k_\theta}{2}(\theta - \theta_0)^2$$

e determine as constantes k_d e k_θ .