



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.

$$\mathcal{N} = \sqrt{4\pi} \left( \frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4}$$

- (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

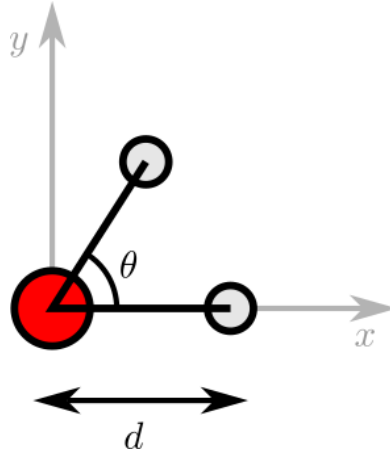
$$\phi_{1s}^{\text{GTO}}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \phi_{1s}^{\text{GTO}}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_B) = K_{AB} \phi_{1s}^{\text{GTO}}(p, \mathbf{r} - \mathbf{R}_P)$$

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

$$\begin{aligned} p &= \alpha + \beta, \\ K_{AB} &= \left( \frac{2\alpha\beta}{\pi p} \right)^{3/4} e^{-\frac{\alpha\beta}{p} |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|^2}, \\ \mathbf{R}_P &= (\alpha \mathbf{R}_A + \beta \mathbf{R}_B) / p \end{aligned}$$

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  $\Delta d$  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  $d_0$ .

$$\begin{aligned} E_0 &= -76.028, \\ a &= 0.436, \\ b &= 1.286, \\ d_0 &= 1.766, \end{aligned}$$

(b) Faça um gráfico da energia da molécula como função do ângulo  $\theta$  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  $\theta_0$ .

$$\begin{aligned} E_0 &= -75.995, \\ a &= -0.0261, \\ b &= 0.0439, \\ \theta_0 &= 107.793^\circ, \end{aligned}$$

(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  $k_\theta$ .

$$\begin{aligned}k_d &= 2ab^2, \\k_\theta &= -ab^2.\end{aligned}$$