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 H2

Prof. Elvis Soares

Data de Entrega: 31/7/25

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

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

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

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

$$\boxed{\text{Simétricos: } |11\rangle, |10\rangle, |1-1\rangle. \text{ Anti-simétricos: } |00\rangle}$$

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

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

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 ξ 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

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

(a) Determine a constante de normalização C do orbital 1s de Slater.

$$\boxed{C = \left(\frac{\xi^3}{\pi}\right)^{1/2}}$$

(b) Determine os seguintes valores esperados $\langle \hat{H}_1 \rangle$ e $\langle \hat{H}_2 \rangle$.

$$\boxed{\langle \hat{H}_1 \rangle = \langle \hat{H}_2 \rangle = \frac{1}{2}(\xi^2 - 4\xi)}$$

(c) Determine o valor esperado da energia de interação entre os elétrons $\langle \hat{W}_{12} \rangle$.

Dica: Efetue primeiramente as integrais em θ_1, φ_1 e φ_2. Em seguida, escolha o ângulo entre $\boldsymbol{r}_1$ e $\boldsymbol{r}_2$ como sendo o ângulo azimutal θ_2, tal que

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

e use que

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

$$\boxed{\langle \hat{W}_{12} \rangle = \frac{5}{8}\xi}$$

(d) Determine o valor do parâmetro ξ 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.

$$\langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{H}_1 \rangle + \langle \hat{H}_2 \rangle + \langle \hat{W}_{12} \rangle = \xi^2 - \frac{27}{8}\xi$$

Condição de mínimo: $d\langle \hat{H} \rangle / d\xi = 0$ quando $\xi = 27/16 = 1.6875$.

Valor do mínimo: $\langle \hat{H} \rangle = -2.84766$ Ha $= -77.4887$ eV

Da ordem de 1,8% de erro em relação ao valor experimental.

(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 $\psi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) = \psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\chi(s_1, s_2)$.

Como a função de onda espacial $\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$ é simétrica, de acordo com o princípio de Pauli a função de onda total deve ser anti-simétrica tal que a função de onda de spin deve ser o estado singleto $\chi(s_1, s_2) = |00\rangle$ tal que $\psi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) = \psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$

3. **Molécula de H_2:** Considere a função de onda tentativa para o estado fundamental da molécula de H_2 escrita na forma

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

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

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

com o orbital de Slater 1s normalizado sendo escrito como

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

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

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

tal que a energia do estado fundamental é dada por

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

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

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

onde

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

e

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

(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 ξ e $R_{ab} = |\boldsymbol{R}_a - \boldsymbol{R}_b|$ é a distância entre os dois núcleos. Sugestão: use ferramentas como *Mathematica* ou *Simpy* para facilitar os cálculos de algumas integrais.