

# Química Computacional (2021-2021)

## Trabalho Prático 3a. Princípio variacional: aplicação ao átomo de hidrogénio

Em unidades atómicas, a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogénio pode ser escrita como:

$$H|\phi\rangle = \left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r} \right] |\phi\rangle = E|\phi\rangle \quad (1)$$

sendo que a energia média ou valor esperado da energia  $\langle E \rangle$  é dado por:

$$\langle E \rangle = \langle \phi | H | \phi \rangle = \int \phi^* (H\phi) d\tau \quad (2)$$

onde  $H = T + V$  é o Hamiltoniano para o átomo de hidrogénio,  $|\phi\rangle$  a solução exata normalizada para o estado fundamental e  $d\tau$  o elemento de volume. O princípio variacional permite-nos encontrar uma solução aproximada (ou teste), que será representada por  $|\psi_T\rangle \equiv |\psi\rangle$ , a qual pode depender de um parâmetro, ou conjunto de parâmetros variacionais  $\{\alpha\}$ . O valor exato da energia para o estado fundamental do átomo de hidrogénio em unidades atómicas é  $-0.5$  hartrees (uma unidade atómica de energia que equivale a  $27.211$  eV,  $627.51$  kcal·mol<sup>-1</sup> ou  $2625.50$  kJ·mol<sup>-1</sup>).

1) Assuma que a solução teste é da forma,  $|\psi\rangle = Ne^{-\alpha r}$ , onde  $\alpha$  é um parâmetro variacional.

a) Calcule a função de onda normalizada.

b) Calcule  $T|\psi\rangle = -\frac{1}{2}\nabla^2|\psi\rangle$  e o valor esperado da energia cinética,

$$\langle T \rangle = \langle \psi | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \psi \rangle.$$

- c) Calcule o valor esperado da energia potencial,  $\langle V \rangle = \langle \psi | -\frac{1}{r} | \psi \rangle$ .
- d) Calcule o valor esperado da energia total  $\langle E \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle$ . Note que a dependência paramétrica de  $|\psi\rangle$  em termos de  $\alpha$  impõe que,  $\langle E \rangle = \langle E(\alpha) \rangle$ .
- e) Utilize o princípio variacional, i.e., imponha que,  $\frac{\partial E(\alpha)}{\partial \alpha} = 0$ . Determine o valor de  $\alpha$  e o valor correspondente para  $E(\alpha)$ .
- 2) Repita o procedimento 1a-f para a função teste  $|\psi\rangle = Ne^{-\alpha r^2}$ .
- 3) Compare os valores de energia correspondentes às duas funções e discuta os seus significados.

### Relações úteis:

$$\nabla_r^2 f(r) = r^{-2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) f(r)$$

$$d\tau = r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi \quad 0 \leq r \leq \infty ; 0 \leq \theta \leq \pi ; 0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{(2n)! \pi^{\frac{1}{2}}}{2^{2n+1} n! \alpha^{n+\frac{1}{2}}} ; \int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{n!}{2\alpha^{n+1}}$$

### Bibliografia Auxiliar

- Attila Szabo, Neil S. Ostlund; "Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Theory." McGraw-Hill (1996); Capítulo 1.3, p. 31-38.
- <https://www.youtube.com/watch?v=l7n8gQHFFyg>