Química Computacional (2019-2020)

Trabalho Prático 2. Método variacional: aplicação ao átomo de hidrogénio

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

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

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

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

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^{-1} ou 2625.50 kJ·mol^{-1}).

1) Assuma que a solução teste é da forma, $|\psi\rangle = Ne^{-\alpha r}$, onde α 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 α 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 α e o valor correspondente para $E(\alpha)$.

f) Construa uma folha em Excel que permita representar através de um gráfico, a função de onda $|\psi\rangle$ e a energia $E(\alpha)$.

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.

4) Nas folhas de cálculo elaboradas nos exercícios anteriores para cada uma das funções teste, calcule a distribuição de probabilidade, $|\psi|^2$, em função da distância *r* do núcleo. Seguidamente, determine a função de densidade de probabilidade radial, $P(r)$, de encontrar o eletrão num determinado volume esférico à distância *r* do núcleo e com espessura *dr*, de acordo com a expressão:

$$P(r) \approx 4 \cdot \pi \cdot r^2 |\psi|^2 \cdot dr$$

Nota: Escolha *dr* de forma a que este seja igual ao espaçamento entre os valores de *r* escolhidos nas representações gráficas.

5) Compare graficamente as representações obtidas para cada função teste no ponto anterior, e discuta as diferenças entre as representações de $|\psi|^2$ e $P(r)$.

Relações úteis:

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

$$d\tau = r^2\ sen\theta\ dr\ d\theta\ d\varphi \qquad\qquad 0 \le r \le \infty\ ;\ 0 \le \theta \le \pi\ ;\ 0 \le \varphi \le 2\pi$$

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

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

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=l7n8gQHHFyg
- https://www.youtube.com/watch?v=rPT_7MTp69I