5930300 – Química Quântica

Prof. Dr. Antonio G. S. de Oliveira Filho

Métodos aproximados

Obtenção de soluções aproximadas de problemas que não podem ser resolvidos exatamente.

Interesse especial: átomos e moléculas.

Método variacional

$$\hat{H}\psi_0 = E_0\psi_0$$

Equação de Schrödinger

- ψ_0: função de onda do estado fundamental.
- E_0: energia do estado fundamenta.

$$\psi_0^*\hat{H}\psi_0 = \psi_0^* E_0 \psi_0$$

$$E_0\,\psi_0^*\psi_0 = \psi_0^*\hat{H}\psi_0$$

$$E_0 \int \psi_0^*\psi_0 \mathrm{d}\tau = \int \psi_0^*\hat{H}\psi_0\,\mathrm{d}\tau$$

$$\boxed{E_0 = \frac{\int \psi_0^*\hat{H}\psi_0\,\mathrm{d}\tau}{\int \psi_0^*\psi_0\,\mathrm{d}\tau}}$$

Método variacional

$$E_0 = \frac{\int \psi_0^* \hat{H} \psi_0 \, \mathrm{d}\tau}{\int \psi_0^* \psi_0 \, \mathrm{d}\tau}$$

$$E_\phi = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi \, \mathrm{d}\tau}{\int \phi^* \phi \, \mathrm{d}\tau} \; =?$$

Teorema variacional

$$\boxed{E_\phi \geq E_0}$$

(igualdade quando $\phi = \psi_0$)

Teorema variacional
Justificativa

- O Hamiltoniano, $\hat{H}$, é um operador Hermitiano linear.
  - $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$
  - $\int \psi_n^*\psi_m \mathrm{d}\tau = \delta_{mn}$
  - $\{\psi_n\}$ é um conjunto completo.

A função genérica ϕ pode ser escrita como: $\boxed{\phi = \sum_n c_n\psi_n}$

Analogia com série de Taylor

$$\phi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}(x - x_0)^n f^{(n)}(x_0)$$

$$= f(x_0) + (x - x_0)f'(x_0) + \frac{1}{2}(x - x_0)^2 f''(x_0) + \ldots$$

Teorema variacional
Justificativa

Para simplificar, vamos considerar apenas dois estados.

$$\begin{cases} \hat{H}\psi_0 = E_0\psi_0 \\ \hat{H}\psi_1 = E_1\psi_1 \end{cases} \qquad E_1 > E_0$$

Função genérica ϕ: $\phi = c_0\psi_0 + c_1\psi_1$

$$E_\phi = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi \, \mathrm{d}\tau}{\int \phi^* \phi \, \mathrm{d}\tau} = \frac{\int (c_0^*\psi_0^* + c_1^*\psi_1^*)\hat{H}(c_0\psi_0 + c_1\psi_1)\mathrm{d}\tau}{\int (c_0^*\psi_0^* + c_1^*\psi_1^*)(c_0\psi_0 + c_1\psi_1)\mathrm{d}\tau}$$

Teorema variacional
Justificativa

$$E_\phi = \frac{\int (c_0^*\psi_0^* + c_1^*\psi_1^*)\hat{H}(c_0\psi_0 + c_1\psi_1)\mathrm{d}\tau}{\int (c_0^*\psi_0^* + c_1^*\psi_1^*)(c_0\psi_0 + c_1\psi_1)\mathrm{d}\tau}$$

Numerador:

$$\int (c_0^*\psi_0^* + c_1^*\psi_1^*)\hat{H}(c_0\psi_0 + c_1\psi_1)\mathrm{d}\tau$$

$$= \int (c_0^*\psi_0^* + c_1^*\psi_1^*)\left(c_0\hat{H}\psi_0 + c_1\hat{H}\psi_1\right)\mathrm{d}\tau$$

$$= \int (c_0^*\psi_0^* + c_1^*\psi_1^*)(c_0E_0\psi_0 + c_1E_1\psi_1)\mathrm{d}\tau$$

$$= \int |c_0|^2 E_0|\psi_0|^2 + c_0^*c_1E_1\psi_0^*\psi_1 + c_1^*c_0E_0\psi_1^*\psi_0 + |c_1|^2 E_1|\psi_1|^2\mathrm{d}\tau$$

Teorema variacional
Justificativa

$$= \int |c_0|^2 E_0 |\psi_0|^2 + c_0^* c_1 E_1 \psi_0^* \psi_1 + c_1^* c_0 E_0 \psi_1^* \psi_0 + |c_1|^2 E_1 |\psi_1|^2 \mathrm{d}\tau$$

$$= |c_0|^2 E_0 \cancelto{1}{\int |\psi_0|^2 \, \mathrm{d}\tau} + c_0^* c_1 E_1 \cancelto{0}{\int \psi_0^* \psi_1 \, \mathrm{d}\tau}$$

$$+ c_1^* c_0 E_0 \cancelto{0}{\int \psi_1^* \psi_0 \, \mathrm{d}\tau} + |c_1|^2 E_1 \cancelto{1}{\int |\psi_1|^2 \, \mathrm{d}\tau}$$

$$\int \phi^* \hat{H} \phi \, \mathrm{d}\tau = E_0 |c_0|^2 + E_1 |c_1|^2$$

Teorema variacional
Justificativa

Denominador: $$\int \phi^* \phi \mathrm{d}\tau = \int (c_0^* \psi_0^* + c_1^* \psi_1^*)(c_0 \psi_0 + c_1 \psi_1) \mathrm{d}\tau$$

$$= \int \left(|c_0|^2 |\psi_0|^2 + c_0^* c_1 \psi_0^* \psi_1 + c_1^* c_0 \psi_1^* \psi_0 + |c_1|^2 |\psi_1|^2 \right) \mathrm{d}\tau$$

$$= |c_0|^2 \cancelto{1}{\int |\psi_0|^2 \mathrm{d}\tau} + c_0^* c_1 \cancelto{0}{\int \psi_0^* \psi_1 \mathrm{d}\tau} + c_1^* c_0 \cancelto{0}{\int \psi_1^* \psi_0 \mathrm{d}\tau} + |c_1|^2 \cancelto{1}{\int |\psi_1|^2 \mathrm{d}\tau}$$

$$\int \phi^* \phi \mathrm{d}\tau = |c_0|^2 + |c_1|^2$$

Teorema variacional
Justificativa

$$E_\phi = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi \, \mathrm{d}\tau}{\int \phi^* \phi \, \mathrm{d}\tau} = \frac{|c_0|^2 E_0 + |c_1|^2 E_1}{|c_0|^2 + |c_1|^2}$$

Vamos calcular a diferença entre E_ϕ e E_0.

$$E_\phi - E_0 = \frac{|c_0|^2 E_0 + |c_1|^2 E_1}{|c_0|^2 + |c_1|^2} - E_0$$

$$= \frac{\cancel{|c_0|^2 E_0} + |c_1|^2 E_1 - \cancel{E_0 |c_0|^2} - E_0 |c_1|^2}{|c_0|^2 + |c_1|^2}$$

Teorema variacional
Justificativa

$$E_\phi - E_0 = \frac{|c_1|^2(E_1 - E_0)}{|c_0|^2 + |c_1|^2}$$

$$E_\phi = E_0 + \frac{|c_1|^2(E_1 - E_0)}{|c_0|^2 + |c_1|^2}$$

Como $E_1 > E_0$:

$$\boxed{E_\phi \geq E_0}$$

Se $c_0 = 1$ e $c_1 = 0 \rightarrow E_\phi = E_0$ e $\phi = \psi_0$.

Método variacional

$$\phi = c_0\psi_0 + c_1\psi_1$$

$$E_\phi = E(\underbrace{c_0, c_1}) \geq E_0$$

Quanto menor a energia, mais próxima do valor exato.

Coeficientes: parâmetros variacionais.

Quanto mais parâmetros, melhor a expansão.

Método variacional

Como minimizar a energia, $E_\phi(c_0, c_1)$, em função de c_0 e c_1?

$$E_\phi(c_0, c_1) = E_0 + \frac{|c_1|^2(E_1 - E_0)}{|c_0|^2 + |c_1|^2}$$

$$\frac{\partial E_\phi}{\partial c_0} = |c_1|^2(E_1 - E_0)\frac{\partial}{\partial c_0}\left\{\frac{1}{|c_0|^2 + |c_1|^2}\right\}$$

$$\boxed{\begin{aligned} u &= |c_0|^2 + |c_1|^2 \\ du &= 2|c_0|\, dc_0 \end{aligned}}$$

$$= |c_1|^2(E_1 - E_0)\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}c_0}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}u}u^{-1}$$

$$= |c_1|^2(E_1 - E_0)\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}c_0}(-u^{-2})$$

Método variacional

$$\frac{\partial E_\phi}{\partial c_0} = |c_1|^2 (E_1 - E_0) \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}c_0} (-u^{-2})$$

$$\boxed{\begin{aligned} u &= |c_0|^2 + |c_1|^2 \\ du &= 2|c_0|\, dc_0 \end{aligned}}$$

$$= |c_1|^2 (E_1 - E_0) \frac{(-2|c_0|)}{(|c_0|^2 + |c_1|^2)}$$

No mínimo, $\partial E_\phi / \partial c_0 = 0$:

$$\frac{\partial E_\phi}{\partial c_0} = |c_1|^2 (E_1 - E_0) \frac{(-2|c_0|)}{\left(|c_0|^2 + |c_1|^2\right)} = 0$$

$|c_0||c_1|^2 = 0$ O produto dos coeficientes é zero. Um deles é zero.

Método variacional

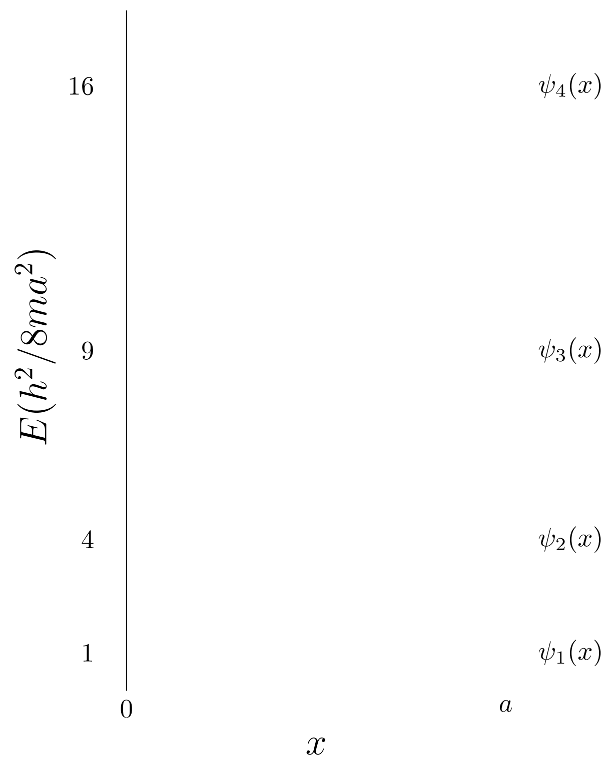
$$\int \phi^* \phi \, \mathrm{d}\tau = 1$$

$$\begin{cases} |c_0||c_1|^2 = 0 \\ |c_0|^2 + |c_1|^2 = 1 \end{cases}$$

- Se $c_0 = 1, c_1 = 0 \rightarrow E_\phi = E_0$. $\rightarrow$ menor energia.
- Se $c_0 = 0, c_1 = 1 \rightarrow E_\phi = E_1$.

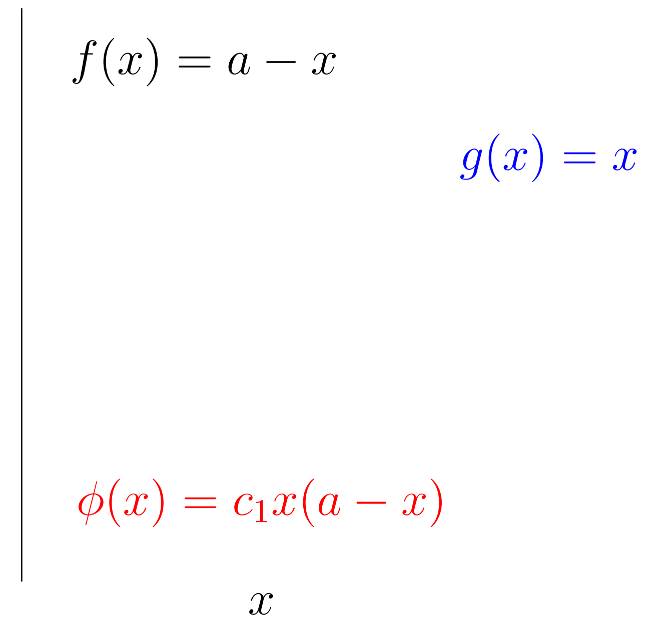
Método variacional
Partícula na caixa

- Conhecemos as soluções exatas mas vamos aplicar o método variacional como exemplo.
- Função tentativa:
  - $f(x = 0) = 0.$
  - $f(x = a) = 0.$
  - Simétrica em relação ao centro da caixa ($a/2$).
  - Quadraticamente integrável.
  - “Bem comportada”.



Método variacional
Partícula na caixa – função tentativa

- Possibilidade
  - $\phi(x) = c_1 x(a - x)$
- Melhor
  - $\phi(x) = c_1 x(a - x) + c_2 x^2 (a - x)^2$
- Melhor ainda
  - $\phi(x) = \sum_{n=1}^{N} c_n x^n (a - x)^n$; com N grande



Método variacional

$$\phi = c_1 f_1 + c_2 f_2$$

$\{c_n\}$ e $\{f_n\}$ são reais.

$$E_\phi = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi \, \mathrm{d}\tau}{\int \phi^* \phi \, \mathrm{d}\tau}$$

Numerador:

$$\int \phi^* \hat{H} \phi \mathrm{d}\tau = \int (c_1 f_1 + c_2 f_2) \hat{H} (c_1 f_1 + c_2 f_2) \mathrm{d}\tau$$

$$= c_1^2 \int f_1 \hat{H} f_1 \mathrm{d}\tau + c_1 c_2 \int f_1 \hat{H} f_2 \mathrm{d}\tau$$

$$+ c_1 c_2 \int f_2 \hat{H} f_1 \mathrm{d}\tau + c_2^2 \int f_2 \hat{H} f_2 \mathrm{d}\tau$$

Método variacional

$$\int \phi^* \hat{H} \phi \mathrm{d}\tau = c_1^2 \int f_1 \hat{H} f_1 \mathrm{d}\tau + c_1 c_2 \int f_1 \hat{H} f_2 \mathrm{d}\tau$$
$$+ c_1 c_2 \int f_2 \hat{H} f_1 \mathrm{d}\tau + c_2^2 \int f_2 \hat{H} f_2 \mathrm{d}\tau$$

Definimos o elemento de matriz do Hamiltoniano, H_{ij}:

$$\boxed{H_{ij} = \int f_i \hat{H} f_j \mathrm{d}\tau}$$

Como $\widehat{H}$ é Hermitiano:

$$\int f_i \hat{H} f_j \mathrm{d}\tau = \int f_j \hat{H} f_i \mathrm{d}\tau$$

$$H_{ij} = H_{ji}$$

Método variacional

$$\int \phi^* \hat{H} \phi \mathrm{d}\tau = c_1^2 \int f_1 \hat{H} f_1 \mathrm{d}\tau + c_1 c_2 \int f_1 \hat{H} f_2 \mathrm{d}\tau$$
$$+ c_1 c_2 \int f_2 \hat{H} f_1 \mathrm{d}\tau + c_2^2 \int f_2 \hat{H} f_2 \mathrm{d}\tau$$

$$\int \phi^* \hat{H} \phi \mathrm{d}\tau = c_1^2 H_{11} + 2 c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}$$

Método variacional

Denominador:

$$\int \phi^* \phi \mathrm{d}\tau = \int (c_1 f_1 + c_2 f_2)(c_1 f_1 + c_2 f_2)\mathrm{d}\tau$$

$$= c_1^2 \int f_1 f_1 \mathrm{d}\tau + c_1 c_2 \int f_1 f_2 \mathrm{d}\tau + c_1 c_2 \int f_2 f_1 \mathrm{d}\tau + c_2^2 \int f_2 f_2 \mathrm{d}\tau$$

Definimos a integral de sobreposição/recobrimento/overlap, S_{ij}:

$$\boxed{S_{ij} = \int f_i f_j \mathrm{d}\tau = S_{ji}}$$

$$\int \phi^* \phi \mathrm{d}\tau = c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}$$

Método variacional

$$E(c_1, c_2) = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1c_2H_{12} + c_2^2}{c_1^2 S_{11} + 2c_1c_2S_{12} + c_2^2 S_{22}}$$

$$E = E(c_1, c_2)$$

Minimizar E em relação a c_1 e c_2?

Reorganizando em uma forma conveniente:

$$E(c_1, c_2)[c_1^2 S_{11} + 2c_1c_2S_{12} + c_2^2 S_{22}] = c_1^2 H_{11} + 2c_1c_2H_{12} + c_2^2$$

Derivando em relação a c_1:

$$\cancelto{0 \text{ (no mínimo)}}{\frac{\partial E}{\partial c_1}}[c_1^2 S_{11} + 2c_1c_2S_{12} + c_2^2 S_{22}] + E[2c_1S_{11} + 2c_2S_{22}] = c_1H_{11} + 2c_2H_{12}$$

$$E[2c_1S_{11} + 2c_2S_{22}] = c_1H_{11} + 2c_2H_{12}$$

Método variacional

$$E[2c_1S_{11} + 2c_2S_{22}] = c_1H_{11} + 2c_2H_{12}$$

$$2c_1S_{11}E + 2c_2S_{12} = 2c_1H_{11} + 2c_2H_{12}$$

Rearranjando para ficar com termos 11 de um lado e 12 do outro.

$$2c_1(H_{11} - ES_{11}) + 2c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0$$

Uma expressão similar é obtida para a derivada em c_2:

$$2c_1(H_{12} - ES_{12}) + 2c_2(H_{22} - ES_{22}) = 0$$

Método variacional

$$\begin{cases} 2c_1(H_{11} - ES_{11}) + 2c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0 \\ 2c_1(H_{12} - ES_{12}) + 2c_2(H_{22} - ES_{22}) = 0 \end{cases}$$

Este par de equações pode ser escrito em uma forma matricial.

Só existe solução não-trivial se o determinante for nulo.

$$\boxed{\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0}$$

Determinante secular

Método variacional
Partícula na caixa

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}$$

$$f_1(x) = x(a-x)$$

$$f_2(x) = x^2(a-x)^2$$

$$\phi = c_1 f_1 + c_2 f_2$$

1º passo: Calcular H_{ij} e S_{ij}.

$$H_{11} = \int_0^a x(a-x)\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\right]x(a-x)\mathrm{d}x$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\int_0^a (ax-x^2)\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}(ax-x^2)\mathrm{d}x$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\int_0^a (ax-x^2)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(a-2x)\mathrm{d}x$$

Método variacional
Partícula na caixa

$$H_{11} = -\frac{\hbar^2}{2m}\int_0^a (ax - x^2)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(a - 2x)\mathrm{d}x$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\int_0^a (ax - x^2)(-2)\mathrm{d}x$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}(-2)\int_0^a (ax - x^2)\mathrm{d}x \;= \frac{\hbar^2}{m}\left[\frac{ax^2}{2} - \frac{x^3}{3}\right]_0^a$$

$$= \frac{\hbar^2}{m}\left[\frac{a^3}{2} - \frac{a^3}{3}\right] = \frac{\hbar^2}{m}\frac{a^3}{6}$$

$$\boxed{H_{11} = \frac{\hbar^2 a^3}{6m}}$$

Método variacional
Partícula na caixa

$$S_{11} = \int f_1 f_1 \mathrm{d}\tau \ = \int_0^a x(a-x)x(a-x)\mathrm{d}\tau$$

$$= \int_0^a x^2(a-x)^2\mathrm{d}\tau$$

$$= \int_0^a (a^2x^2 - 2ax^3 + x^4)\mathrm{d}x \quad = \left[a^2\frac{x^3}{3} - 2a\frac{x^4}{4} + \frac{x^5}{5}\right]_0^a$$

$$= \frac{a^5}{3} - \frac{a^5}{2} + \frac{a^5}{5} = \frac{a^5}{30}$$

$$\boxed{S_{11} = \frac{a^5}{30}}$$

Método variacional
Partícula na caixa

Outros elementos são calculados da mesma maneira.

$$H_{11} = \frac{\hbar^2 a^3}{6m}$$

$$S_{11} = \frac{a^5}{30}$$

$$H_{12} = H_{21} = \frac{\hbar^2 a^3}{30m}$$

$$S_{12} = S_{21} = \frac{a^5}{140}$$

$$H_{22} = \frac{\hbar^2 a^3}{105m}$$

$$S_{22} = \frac{a^5}{630}$$

Método variacional
Partícula na caixa

2º passo: Montar o determinante secular.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} \dfrac{\hbar^2 a^3}{6m} - E\dfrac{a^5}{30} & \dfrac{\hbar^2 a^3}{30m} - E\dfrac{a^5}{140} \\ \dfrac{\hbar^2 a^3}{30m} - E\dfrac{a^5}{140} & \dfrac{\hbar^2 a^3}{105m} - E\dfrac{a^5}{630} \end{vmatrix} = 0$$

Método variacional
Partícula na caixa

$$\begin{vmatrix} \dfrac{\hbar^2 a^3}{6m} - E\dfrac{a^5}{30} & \dfrac{\hbar^2 a^3}{30m} - E\dfrac{a^5}{140} \\ \dfrac{\hbar^2 a^3}{30m} - E\dfrac{a^5}{140} & \dfrac{\hbar^2 a^3}{105m} - E\dfrac{a^5}{630} \end{vmatrix} = 0$$

Troca de variáveis: $E = \dfrac{E'\hbar^2}{ma^2}$

$$\begin{vmatrix} \dfrac{1}{6} - \dfrac{E'}{30} & \dfrac{1}{30} - \dfrac{E'}{140} \\ \dfrac{1}{30} - \dfrac{E'}{140} & \dfrac{1}{105} - \dfrac{E'}{630} \end{vmatrix} = 0$$

Método variacional
Partícula na caixa

$$\begin{vmatrix} \dfrac{1}{6} - \dfrac{E'}{30} & \dfrac{1}{30} - \dfrac{E'}{140} \\ \dfrac{1}{30} - \dfrac{E'}{140} & \dfrac{1}{105} - \dfrac{E'}{630} \end{vmatrix} = 0$$

$$\left(\frac{1}{6} - \frac{E'}{30}\right)\left(\frac{1}{105} - \frac{E'}{630}\right) - \left(\frac{1}{30} - \frac{E'}{140}\right)^2 = 0$$

$$(E')^2 - 56E' + 252 = 0$$

$$E' = \frac{56 \pm \sqrt{2128}}{2}$$

$$E' = \begin{cases} 4{,}9349 \\ 51{,}065 \end{cases}$$

Método variacional
Partícula na caixa

$$E' = \begin{cases} 4{,}9349 \\ 51{,}065 \end{cases}$$

Escolhemos o menor valor.

$$E = \frac{E'\hbar^2}{ma^2} = 4,93487\frac{\hbar^2}{ma^2} = 0{,}125\,002\frac{h^2}{ma^2}$$

Resultado comparável ao valor exato: $$E_1 = \frac{h^2}{8ma^2} = 0{,}125\frac{h^2}{ma^2}$$

- Resultado variacional é sempre maior que o valor exato.
- Método mais útil quando valor exato não é conhecido.

Método variacional
Generalização para N termos

$$\phi = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \ldots c_N f_N$$

Leva ao sistema de equações:

$$\begin{cases} c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{21}) + \cdots + c_N(H_{1N} - ES_{1N}) = 0 \\ c_1(H_{12} - ES_{12}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) + \cdots + c_N(H_{2N} - ES_{2N}) = 0 \\ \vdots \\ \vdots \\ c_1(H_{1N} - ES_{1N}) + c_2(H_{2N} - ES_{2N}) + \cdots + c_N(H_{NN} - ES_{NN}) = 0 \end{cases}$$

Método variacional
Generalização para N termos

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1N} - ES_{1N} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} & \cdots & H_{2N} - ES_{2N} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{1N} - ES_{1N} & H_{2N} - ES_{2N} & \cdots & H_{NN} - ES_{NN} \end{vmatrix} = 0$$