

Método Variacional

O método variacional trata-se de um princípio importante em Química Quântica, não só porque permite obter soluções aproximadas para a equação de Schrödinger como também porque fornece um critério, o valor mínimo de energia. Considerando a equação de Schrödinger.

$$H\Psi = E\Psi \quad [0]$$

onde Ψ e E são autofunção e autovalor do Hamiltoniano, são soluções exatas desta equação. Normalmente o Hamiltoniano é de tal forma que a equação [0] não é separável, qualquer que seja o sistema de coordenadas. Por essa razão não é possível pensarmos em obter uma expressão analítica exata para Ψ . Passemos então a examinar as propriedades da funcional $E(\psi)$, definida como

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^* H\Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \int \Psi^* H\Psi d\tau \quad [1]$$

Esta é a integral variacional. Uma função qualquer, que seja normalizada, bem comportada e que satisfaz as condições de contorno do problema, pode mostrar que esta função admite que o valor esperado do operador Hamiltoniano para uma função de onda aproximada é sempre maior que a energia exata E_0 correspondente a esse Hamiltoniano.

$$\int \Psi^* H\Psi d\tau \geq E_0 \quad [2]$$

Em outras palavras, a função de onda aproximada conduz à menor energia. Assim sendo, os coeficientes c_k nas orbitais moleculares Ψ são determinados de modo a conduzirem ao valor mínimo de energia E associada com essa orbital molecular. Em relação à obtenção de soluções aproximadas, o que se faz na prática consiste em partir de uma função aceitável, com vários parâmetros ajustáveis, e variar esses parâmetros de modo minimizar E pois,

segundo o princípio variacional, conseguirá obter-se uma melhor aproximação para a energia do estado fundamental E_0

$$\langle E \rangle = \frac{\int \sum_k c_k^* \Psi^* H \sum_k c_k \Psi d\tau}{\int \sum_k c_k^* \Psi^* \sum_k c_n \Psi d\tau} = \frac{\sum_k \sum_j c_k c_j \int \Psi_k^* \hat{H} \Psi_j}{\sum_k \sum_j c_k c_j \int \Psi_k^* \Psi_j} = \frac{\sum_{kj} c_k^* c_j \hat{H}_{kj}}{\sum_{kj} c_k^* c_j S_{kj}}$$

Provando a afirmação [2],

$$\Psi = \sum_k a_k \Psi_k \quad [3]$$

Substituindo [3] no lado esquerdo de [2]

$$\int \Psi^* H \Psi d\tau = \int \sum_k a_k^* \Psi_k^* \hat{H} \sum_j a_j \Psi_j d\tau = \int \sum_k a_k^* \Psi_k^* \sum_j a_j \hat{H} \Psi_j d\tau$$

$$\int \Psi^* H \Psi d\tau = \int \sum_k a_k^* \Psi_k^* \sum_j a_j E_j \Psi_j d\tau = \sum_k \sum_j a_k^* a_j E_j \int \Psi_k^* \Psi_j d\tau = \sum_k \sum_j a_k^* a_j E_j \Psi_j \delta_{kj}$$

$$\int \Psi^* H \Psi d\tau = \sum_k \sum_j a_k^* a_j E_j \Psi_j \delta_{kj} \quad [4]$$

onde δ_{kj} é o delta de Kroenicker, $\begin{cases} 1 & \text{se } k = j \\ 0 & \text{se } k \neq \end{cases}$

como temos δ_{kj} podemos conseguir o termo $\sum_k a_k^* a_k E_k$

$$\int \Psi^* H \Psi d\tau = \sum_k a_k^* a_k E_k = \sum_k |a_k|^2 E_k \quad [5]$$

sendo que o nível k é sempre maior $E_k > E_0$, onde E_0 é o estado fundamental do sistema.

$$\int \Psi^* H \Psi d\tau = \sum_k a_k^* a_k E_k \geq \sum_k |a_k|^2 E_0 = E_0 \sum_k |a_k|^2 \quad [6]$$

Através da normalização

$$\int \Psi^* H \Psi d\tau = 1 \quad [7]$$

agora substituindo Ψ

$$1 = \int \sum_k a_k^* \Psi_k^* \sum_j a_j \Psi_j d\tau = \sum_k \sum_j a_k^* a_j \int \Psi_k^* \Psi_j d\tau$$

$$\sum_k \sum_j a_k^* a_j \int \Psi_k^* \Psi_j d\tau = 1 \quad [8]$$

abrindo a somatória em j

$$\sum_k \sum_j a_k^* a_j \delta_{kj} = \sum_k |a_k|^2 \quad [9]$$

Substituindo [9] em [6]

$$\int \Psi^* H \Psi d\tau = E_0 \sum_k \sum_j a_k^* a_j \delta_{kj} \quad [10]$$

$$\int \Psi^* H \Psi d\tau \geq E_0 \quad [11]$$

Isso mostra a prova. Por isso temos que ajustar bem a solução de Ψ muito bem para atingirmos o estado E_0 (valor real) que é o estado fundamental. Ajustar a função Ψ é ajustar a função de base computacionalmente.

Extensão do método Variacional

O método variacional apresentado na seção passada tem duas limitações. Primeira, ele provê informação de energia somente sobre o estado fundamental e da função de onda. Segundo, ele provê um estado acima do estado fundamental somente. Nesta seção gostaríamos de estender o método variacional.

Considerando que nós desejamos estender o método variacional para obter um valor de energia estimada para o primeiro estado excitado.

Demonstrado que a função variacional normalizada [5] e [8]

$$\int \Psi^* H \Psi d\tau = \sum_{k=1} |a_k|^2 E_k \quad \text{e} \quad \int \Psi_k^* \Psi_j d\tau = \sum_{k=1} |a_k|^2 = 1$$

onde a_k é a expansão do coeficiente em $\Psi = \sum_k a_k \Psi_k$. Tendo $a_k = \langle \Phi_k | \Psi \rangle$. A função Ψ

que é ortogonal para o estado fundamental real da função de onda Φ_0 . Então nós temos

$$a_0 = \langle \Phi_0 | \Psi \rangle = 0 \quad \text{e}$$

e

$$\int \Psi^* H \Psi d\tau = \sum_{k=2} |a_k|^2 E_k \quad \text{e} \quad \int \Psi_k^* \Psi_j d\tau = \sum_{k=2} |a_k|^2 = 1 \quad [12]$$

para $k \geq 1$, temos $E_k \geq E_1$ e $|a_k|^2 E_k \geq |a_k|^2 E_1$

$$\sum_{k=1}^{\infty} |a_k|^2 E_k \geq \sum_{k=1}^{\infty} |a_k|^2 E_1 = E_1 \sum_{k=1}^{\infty} |a_k|^2 = E_1 \quad [13]$$

Combinando [12] e [13], temos o resultado:

$$\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau \geq E_1, \text{ se } \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau = 0 \text{ e } \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau = 1 \quad [14]$$

a extensão do método variacional para altos estados excitados acima de E_1 .

$$\frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \geq E_{k+1}, \text{ se } \int \Psi_0^* \Phi d\tau = \int \Psi_1^* \Phi d\tau = \dots = \int \Psi_k^* \Phi d\tau = 0 \quad [15]$$

Função Variacional Linear

Um tipo especial de função variacional é usado largamente no estudo de moléculas, é a *Função Variacional Linear* ou *Método Variacional de Raleigh-Ritz*. Uma função variacional linear é uma combinação de n funções linearmente independente f_1, f_2, \dots, f_n :

$$\Psi = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_n f_n = \sum_{j=1}^n c_j f_j \quad [16]$$

onde Ψ é a função trial variacional e os coeficientes c_j são parâmetros para ser determinados pela minimização da integral variacional. A função f_i deve satisfazer a condição de contorno do problema. Nós apresentamos que Ψ , c_j e f_i são reais.

Aplicando o teorema variacional para a função variacional linear, nós temos

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = \int \sum_{j=1}^n c_j^* f_j^* \sum_{k=1}^n c_k f_k d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j^* c_k \int f_j^* f_k d\tau \quad [17]$$

Agora devemos definir a integral de superposição S_{jk} como

$$S_{jk} = \int f_j^* f_k d\tau \quad [18]$$

sendo jk os elementos de matriz. Substituindo [18] em [17] temos

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j^* c_k S_{jk} \quad [20]$$

Note que S_{jk} não é necessariamente igual a δ_{jk} , desde não há razão para supor que a função f_j são mutuamente ortogonais. O numerador da integral variacional é

$$\int \Psi^* H \Psi d\tau = \int \sum_{j=1}^n c_j^* f_j^* H \sum_{k=1}^n c_k f_k d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j^* c_k \int f_j^* H f_k d\tau$$

e usando a abreviação

$$H_{jk} \equiv \int f_j^* H f_k d\tau \quad [21]$$

Reescrevendo o numerador

$$\int \Psi^* H \Psi d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j^* c_k H_{jk} \quad [22]$$

Substituindo [22] e [20] na integral variacional W ,

$$W = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \frac{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j^* c_k H_{jk}}{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j^* c_k S_{jk}} \quad [23]$$

Arranjando [23]

$$W \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j^* c_k S_{jk} = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j^* c_k H_{jk} \quad [24]$$

agora devemos minimizar W para aproximar tão perto de E_0 ($W \geq E_0$). A integral variacional W é uma função de n variáveis independentes c_1, c_2, \dots, c_n

$$W = W(c_1, c_2, \dots, c_n)$$

Uma condição necessária para minimizar uma função W de muitas variáveis é que a sua derivada parcial a respeito a cada uma de sua variável seja zero no ponto mínimo.

$$\frac{\partial W}{\partial c_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad [25]$$

agora nos diferenciamos [24] parcialmente em cada c_i para obter n equações:

$$\frac{\partial W}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} + W \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} = \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk} \quad [26]$$

$i = 1, 2, \dots, n$

Agora

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \left[\frac{\partial}{\partial c_i} (c_j c_k) \right] S_{jk} = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \left(c_k \frac{\partial c_j}{\partial c_i} + c_j \frac{\partial c_k}{\partial c_i} \right) S_{jk}$$

os c_j são variáveis independentes, e portanto

$$\frac{\partial c_j}{\partial c_i} = 0 \quad \text{se } j \neq i \quad \frac{\partial c_j}{\partial c_i} = 1 \quad \text{se } j = i$$

$$\frac{\partial c_j}{\partial c_i} = \delta_{ij}$$

Nós temos então

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} &= \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_k \delta_{ij} S_{jk} + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j \delta_{ik} S_{jk} = \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} + \sum_{j=1}^n c_j S_{ji} \\ \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} &= \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} + \sum_{j=1}^n c_j S_{ji} \end{aligned} \quad [27]$$

Onde nós temos desenvolvido

$$S_{ji} = S_{ij}^* = S_{ij} \quad [28]$$

Resolvendo a equação [27] a partir desta relação, conseguimos compactá-la:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} &= \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} + \sum_{j=1}^n c_j S_{ij} = \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} + \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} \\ \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} &= 2 \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} \end{aligned} \quad [29]$$

onde o fato de j ser uma variável “qualquer” utilizada e recolocando S_{jk} por H_{jk} em cada uma destas manipulações, nós temos o numerador da equação vai

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk} = 2 \sum_{k=1}^n c_k H_{ik} \quad [30]$$

o resultado depende de

$$H_{ji} = H_{ij}^* = H_{ij}$$

Porque H é Hermitiano, agora substituindo [25], [29] e [30] em [26]

$$2W \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} = 2 \sum_{k=1}^n c_k H_{ik}, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

Rearranjando

$$\sum_{k=1}^n [(H_{ik} - S_{ik}W)c_k] = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad [31]$$

Sendo esta conhecida como Sistema de Equações Seculares. A equação [31] é um conjunto de n equações simultâneas, lineares e homogêneas em n de c_1, c_2, \dots, c_n desconhecidos.

Uma solução trivial das equações seculares é todos os coeficientes c_k serem nulos. Qualquer solução fisicamente relevante exige que seja nulo o chamado determinante secular, constituído pelos elementos $H_{ik} - ES_{ik}$

$$|H_{ik} - ES_{ik}| = 0 \quad [32]$$

Aplicação do Método Variacional

Sabemos que agora temos a parte secular da integral variacional e podemos a partir daqui aplicar o método variacional no estudo de energias de orbitais atômicos e moleculares.

$$E = \int \Psi^* H \Psi d\tau \geq E_0 \xrightarrow{\text{Equação Secular}} |H_{ik} - ES_{iK}| = 0$$

Para átomo as funções de base são os elétrons e para molécula as funções de base são os orbitais moleculares. Ex: para o Benzeno há 36 orbitais, ou seja 36 combinações lineares. Logo Ψ_ϕ será

$$\Psi_\phi = \sum_{i=1}^{36} c_i \phi_i$$

e a sua determinante será de 36x36. há 42 elétrons no benzeno e 21 orbitais estão ocupados e outros 21 são virtuais. Sendo que o último orbital ocupado é chamado de HOMO (Highest Occupied molecular Orbital) e o primeiro orbital não ocupado é o LUMO (Lowest Unccupied Molecular Orbital). Se soubermos a diferença de energia LUMO e HOMO, podemos achar a energia de ionização da molécula.

A energia total dos orbitais ocupados é da seguinte forma

$$E_T = \sum_{i=1}^n (E_i + E_C + E_{Ex}) \cdot 2$$

Onde n é o número de orbitais ocupados, 2 o par de elétrons e E_i número de orbitais, E_C repulsão coulombiana e E_{Ex} é a energia de troca.

Método Variacional para o Átomo de Hidrogênio

A partir da função tentativa $\Psi_\alpha = e^{-\alpha r}$ para o estado fundamental do átomo de Hidrogênio, calcule o valor de α que minimiza a energia.

$$E = \frac{\langle \Psi_\alpha | H | \Psi_\alpha \rangle}{\langle \Psi_\alpha | \Psi_\alpha \rangle} \quad [1]$$

Sendo o Hamiltoniano H,

$$H = -\frac{1}{2} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial r} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] - \frac{Z}{r} \quad [2]$$

$$d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad \int e^{-\alpha r} r^n dr = \frac{n!}{\alpha^{n+1}} \quad (\alpha \geq 0)$$

Como o átomo de Hidrogênio depende somente de r, o operador se reduz à

$$H = -\frac{1}{2} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] - \frac{Z}{r} \quad [3]$$

$$\nabla^2 \equiv \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] \quad \nabla^2 = \left[\frac{1}{r^2} 2r \frac{d}{dr} + \frac{1}{r^2} r^2 \frac{d}{dr} \left(\frac{d}{dr} \right) \right]$$

$$\nabla^2 = \left[\frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{d^2}{dr^2} \right] \quad [4]$$

Substituindo [4] em [3]

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} \quad [5]$$

Reduzindo a equação [1]

$$E = \langle \Psi_\alpha | H | \Psi_\alpha \rangle \quad [6]$$

e aplicando o operador em [6]

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi_\alpha | -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} | \Psi_\alpha \rangle \\ E &= -\frac{1}{2}\langle \Psi_\alpha | \nabla^2 | \Psi_\alpha \rangle - Z\langle \Psi_\alpha | \frac{1}{r} | \Psi_\alpha \rangle \\ E &= -\frac{1}{2}\langle \Psi_\alpha | \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{d^2}{dr^2} | \Psi_\alpha \rangle - Z\langle \Psi_\alpha | \frac{1}{r} | \Psi_\alpha \rangle \\ E &= -\langle \Psi_\alpha | \frac{1}{r} \frac{d}{dr} | \Psi_\alpha \rangle - \frac{1}{2}\langle \Psi_\alpha | \frac{d^2}{dr^2} | \Psi_\alpha \rangle - Z\langle \Psi_\alpha | \frac{1}{r} | \Psi_\alpha \rangle \end{aligned} \quad [7]$$

para que a variação funcional, $\delta E(\Psi_\alpha)$, seja mínima $\rightarrow \delta E(\Psi_\alpha) = \delta \langle H \rangle = 0$

sendo que $\frac{d}{dr} | \Psi_\alpha \rangle = \frac{d}{dr} | e^{-\alpha r} \rangle = -\alpha | e^{-\alpha r} \rangle = -\alpha | \Psi_\alpha \rangle$ e que $\frac{d^2}{dr^2} | \Psi_\alpha \rangle = \alpha^2 | \Psi_\alpha \rangle$,

teremos:

$$\begin{aligned} E &= \alpha \langle \Psi_\alpha | \frac{1}{r} | \Psi_\alpha \rangle - \frac{\alpha^2}{2} \langle \Psi_\alpha | \Psi_\alpha \rangle - Z \langle \Psi_\alpha | \frac{1}{r} | \Psi_\alpha \rangle \\ E &= \frac{\alpha}{r} - \frac{\alpha^2}{2} - \frac{Z}{r} \\ E &= (\alpha - Z) \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle - \frac{\alpha^2}{2} \end{aligned} \quad [8]$$

Normalizando Ψ_α

$$\langle \Psi_\alpha | \Psi_\alpha \rangle = 1$$

lembrando que $\int e^{-\alpha r} r^n dr = \frac{n!}{\alpha^{n+1}} (a \geq 0)$

$$\int e^{-2\alpha r} r^2 dr = 1$$

$$N^2 \frac{2!}{2(4\alpha^3)} = 1 \rightarrow N = \sqrt{4\alpha^3} \quad [9]$$

calculando o valor médio de $\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = N^2 \int e^{-\alpha r} \frac{r^2}{r} dr$$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \left(\sqrt{4\alpha^3} \right)^2 \int e^{-\alpha r} r dr$$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = 4\alpha^3 \cdot \left(\frac{1}{(2\alpha)^2} \right)$$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \alpha \quad [10]$$

Substituindo [10] em [8]

$$E = (\alpha - Z)\alpha - \frac{\alpha^2}{2}$$

$$E = \alpha^2 - Z\alpha - \frac{\alpha^2}{2} = \frac{\alpha^2}{2} - Z\alpha \quad [11]$$

como $\delta E(\Psi_\alpha) = \delta \langle H \rangle = 0$, o mínimo de energia será obtido se derivarmos E em relação a α e igualando-se a zero,

$$\frac{dE}{d\alpha} = 2 \frac{\alpha}{2} - Z = 0 \rightarrow \alpha = Z \quad [12]$$

Substituindo [12] em [11], e lembrando que $Z=1$ para o átomo de hidrogênio.

$$E = \frac{(1)^2}{2} - (1) = -\frac{1}{2} u.a.$$

$$E = -\frac{1}{2} u.a. \quad [13]$$

Método Variacional para o Átomo de Hélio

Aplicando o método variacional para o átomo de Hélio e encontrando a energia do estado fundamental a partir da função tentativa.

$$1s(1) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r_1} \text{ e } 1s(2) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r_2} \quad [1]$$

Um Hamiltoniano de N elétrons e M núcleos é

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^M \frac{1}{2M_k} \nabla_k^2 - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}}}_{\text{repulsão-e}^-n} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\text{repulsão-e}^-e^-} + \underbrace{\sum_{k=1}^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}}}_{\text{repulsão-nn}} \quad [2]$$

No átomo de Hélio, consideremos os núcleos fixos, podemos omitir o termo de energia cinética dos núcleos para obter o Hamiltoniano puramente eletrônico, separando-o do nuclear. Sendo que há 5 termos no Hamiltoniano do Hélio

$$\hat{H}_{\text{eletrônico}} = -\frac{1}{2} \left[\nabla_i^2 - \nabla_j^2 \right] - \frac{Z}{r_{ik}} - \frac{Z}{r_{jk}} - \frac{1}{r_{ij}} \quad [3]$$

$$\Psi_{ap} = \Phi_{\text{espacial}} \times \Phi_{\text{spin}}$$

$\Psi_{ap} = 1s(1)1s(2) \times \alpha(1)\alpha(2)$, há 4 possibilidades de função de spin desde que negligenciamos o efeito magnético.

$$\text{A) } \Psi_{ap} = 1s\alpha(1)1s\alpha(2)$$

$$\text{B) } \Psi_{ap} = 1s\beta(1)1s\beta(2)$$

$$\text{C) } \Psi_{ap} = 1s\alpha(1)1s\beta(2)$$

$$\text{D) } \Psi_{ap} = 1s\alpha(1)1s\alpha(2)$$

Onde A) e B) são simétricas e C) e D) são antissimétricas.

$$\text{C) } \Psi_{ap} = 1s\alpha(1)1s\beta(2) - 1s\beta(1)1s\alpha(2) \rightarrow \Psi_{ap} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 1s\beta(1) \\ 1s\alpha(2) & 1s\beta(2) \end{vmatrix} = 0$$

$$\text{D) } \Psi_{ap} = 1s\beta(1)1s\alpha(2) - 1s\alpha(1)1s\beta(2) \rightarrow \Psi_{ap} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} 1s\beta(1) & 1s\alpha(1) \\ 1s\beta(2) & 1s\alpha(2) \end{vmatrix} = 0$$

Utilizando C)

$$\Psi_{ap} = 1s\alpha(1)1s\beta(2) - 1s\beta(1)1s\alpha(2)$$

$$\Psi_{ap} = (1s(1)1s(2))\alpha(1)\beta(2) - (1s(1)1s(2))\beta(1)\alpha(2)$$

$$\Psi_{ap} = 1s(1)1s(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad [4]$$

A parte *espacial* é simétrica e lembrando que a *função de spin* já está normalizada

$$\Psi_{ap} = \underbrace{1s(1)1s(2)}_{\text{espacial}} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2!}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]}_{\text{spin}} \quad [5]$$

Verificando a ortonormalização da função de spin

$$\begin{aligned} & \sum_1 \sum_2 \frac{1}{\sqrt{2!}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]^* \frac{1}{\sqrt{2!}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] = \\ & \frac{1}{2} \sum_1 |\alpha(1)|^2 \sum_2 |\beta(2)|^2 - \frac{1}{2} \sum_1 \alpha^*(1)\beta(1) \sum_2 \beta^*(2)\alpha(2) + \\ & \frac{1}{2} \sum_1 \beta^*(1)\alpha(1) \sum_2 \alpha^*(2)\beta(2) + \frac{1}{2} \sum_1 |\beta(1)|^2 \sum_2 |\alpha(2)|^2 = 1 \end{aligned} \quad [6]$$

$$\sum_{m_s=-1/2}^{1/2} |\alpha(m_s)|^2 = 1 \quad \text{e} \quad \sum_{m_s=-1/2}^{1/2} |\beta(m_s)|^2 = 1 \quad [7]$$

Desde que as funções α e β correspondem a diferentes autovalores do operador Hermitiano \hat{S}_z , eles são ortogonais.

$$\sum_{m_s=-1/2}^{1/2} \alpha^*(m_s) \beta(m_s) = 0 \quad [8]$$

Aplicando estas notações na verificação de ortonormalização

$$\frac{1}{2} (1) \cdot (1) - \frac{1}{2} (0) \cdot (0) + \frac{1}{2} (0) \cdot (0) + \frac{1}{2} (1) \cdot (1) = 1 \quad [10]$$

1=1

A integral variacional é

$$\int \Psi^* H\Psi = \sum_1 \sum_2 \int \int (1s(1)1s(2))^* \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]^* H(1s(1)1s(2)) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] dv_1 dv_2$$

Neste caso H não atua na função de spin e a integral variacional torna-se

$$\int \Psi^* H\Psi = \int \int (1s(1)1s(2))^* H(1s(1)1s(2)) dv_1 dv_2 \underbrace{\sum_1 \sum_2 \frac{1}{2} |\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)|^2}_1 \quad [11]$$

Como a função de spin é normalizada, a integral variacional se reduz a

$$\int \Psi^* H\Psi = \int \int (1s(1)1s(2))^* H(1s(1)1s(2)) dv_1 dv_2 \quad [12]$$

Substituindo o Hamiltoniano [3] em [12]

$$\int \Psi^* H\Psi = \int \int (1s(1)1s(2))^* \left[-\frac{1}{2} [\nabla_i^2 - \nabla_j^2] - \frac{Z}{r_{ik}} - \frac{Z}{r_{jk}} - \frac{1}{r_{ij}} \right] (1s(1)1s(2)) dv_1 dv_2 \quad [13]$$

$$\begin{aligned} E &= \int 1s(1)^* 1s(2) dv_2 \int 1s(1)^* \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right] 1s(1) dv_1 + \int 1s(1)^* 1s(1) dv_1 \int 1s(2)^* \left[-\frac{1}{2} \nabla_j^2 \right] 1s(2) dv_2 \\ &+ \int 1s(1)^* \frac{Z}{r_i} 1s(1) dv_1 + \int 1s(2)^* \frac{Z}{r_j} 1s(2) dv_2 + \int \int (1s(1)1s(2))^* \frac{1}{r_{ij}} (1s(1)1s(2)) dv_1 dv_2 \end{aligned}$$

Aplicando os operadores nas funções espaciais

$$\frac{d}{dr_i} |\Psi\rangle = \frac{d}{dr_i} \left| \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{\alpha r_i} \right\rangle = \alpha \left| \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{\alpha r_i} \right\rangle = \alpha |\Psi\rangle,$$

$$\frac{d}{dr_j} |\Psi\rangle = \frac{d}{dr_j} \left| \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r_j} \right\rangle = -\alpha \left| \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r_j} \right\rangle = -\alpha |\Psi\rangle$$

e que

$$\frac{d^2}{dr_i^2}|\Psi\rangle = \alpha^2|\Psi\rangle, \quad \frac{d^2}{dr_j^2}|\Psi\rangle = \alpha^2|\Psi\rangle$$

Logo a expressão de Energia na notação de Dirac torna-se

$$E = -\langle\Psi|\frac{1}{r_i}\frac{d}{dr_i}|\Psi\rangle - \frac{1}{2}\langle\Psi|\frac{d^2}{dr_i^2}|\Psi\rangle - \langle\Psi|\frac{1}{r_j}\frac{d}{dr_j}|\Psi\rangle - \frac{1}{2}\langle\Psi|\frac{d^2}{dr_j^2}|\Psi\rangle - Z\langle\Psi|\frac{1}{r_i}|\Psi\rangle Z\langle\Psi|\frac{1}{r_j}|\Psi\rangle Z\langle\Psi|\frac{1}{r_{ij}}|\Psi\rangle$$

$$E = -\underbrace{\alpha\langle\Psi|\frac{1}{r_i}|\Psi\rangle}_{\alpha} - \frac{\alpha^2}{2}\underbrace{\langle\Psi|\Psi\rangle}_1 + \underbrace{\alpha\langle\Psi|\frac{1}{r_j}|\Psi\rangle}_{\alpha} - \frac{\alpha^2}{2}\underbrace{\langle\Psi|\Psi\rangle}_1 - \underbrace{Z\langle\Psi|\frac{1}{r_i}|\Psi\rangle}_{\alpha} - \underbrace{Z\langle\Psi|\frac{1}{r_j}|\Psi\rangle}_{\alpha} + \underbrace{Z\langle\Psi|\frac{1}{r_{ij}}|\Psi\rangle}_{(5/8)\alpha}$$

$$E = -\alpha^2 - 2z\alpha + \frac{5}{8}\alpha$$

como $\delta E(\Psi_\alpha) = \delta\langle H \rangle = 0$, o mínimo de energia será obtido se derivarmos E em relação a α e igualando-se a zero,

$$\frac{dE}{d\alpha} = -2\alpha - 2z + \frac{5}{8} = 0$$

$$-2(\alpha + z) = -\frac{5}{8}$$

$$\alpha = -z + \frac{5}{16}$$

$$\alpha = 1.6875$$

Substituindo o valor de α na expressão de energia

$$E = (1.6875)^2 - 2(2)(1.6875) + \frac{5}{8}(1.6875)$$

$$E = -2.8477 \text{ Hartree}$$

Referências:

- (1) Teixeira, J. J. C. D., *Química Quântica: Fundamentos e Métodos*, Fundação Calouste Gulbenkian, **1982**
- (2) Gil, V. M. S., *Orbitais em Átomos e Moléculas*, Fundação Calouste Gulbenkian, **1996**
- (3) Levine, I. N. *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, **1991**
- (4) Peixoto, E. M. A. *Teoria Quântica*, São Paulo, **1988**
- (5) Christoffersen, R. E. *Basic Principles and Techniques of Molecular Quantum Mechanics*, Springer-Verlag, **1989**
- (6) Hameka, H. F. *Advanced Quantum Chemistry*, Addison-Wesley, **1965**
- (6) MacDonald, J. K. L. *Phys. Rev.* **43**, 830 (1933)
- (7) Löwdin, P. O. *Phys. Rev.* **110**, 1466 (1958)
- (8) You, S. K., et al. *Eur. J. Phys.*, **19**, 179 (1998)
- (9) Mur-Petit, J. et al. *Am. J. Phys.*, **70**, 808 (2002)
- (10) Rath, B. *Eur. J. Phys.*, **11**, 184 (1990)
- (11) Garrod, C. et al. *J. Math. Phys.* **16**, 868 (1975)