Trabalho Prático 2.

Princípio Variacional: Aplicação ao

Átomo de Hidrogénio

A equação de Schrödinger independente do tempo é uma equação de valores próprios:

$$H\left|\phi\right\rangle = \varepsilon\left|\phi\right\rangle$$

$\left|\phi\right\rangle$ é a função de onda exata normalizada para o estado fundamental

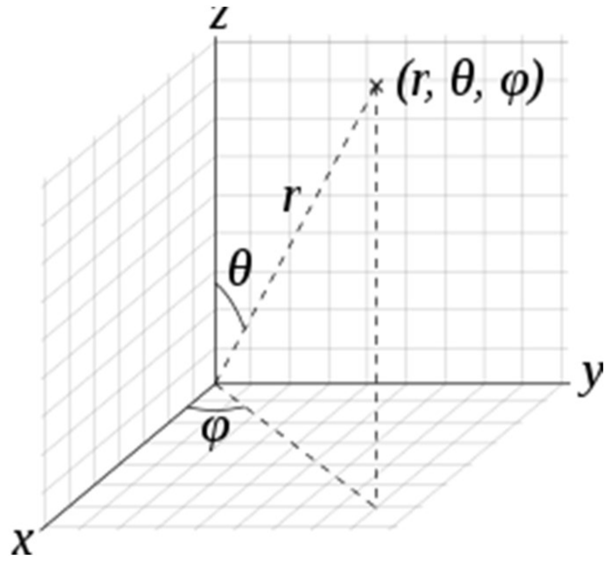
$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r}$ é o Hamiltoneano e ∇^2 é o operador Laplaciano

ε é a energia

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

$$d\tau = r^2\ sen\theta\ dr\ d\theta\ d\varphi$$

$$0 \le r \le \infty\ ;\ 0 \le \theta \le \pi\ ;\ 0 \le \varphi \le 2\pi$$



Sistema de coordenadas esféricas

PRINCÍPIO VARIACIONAL

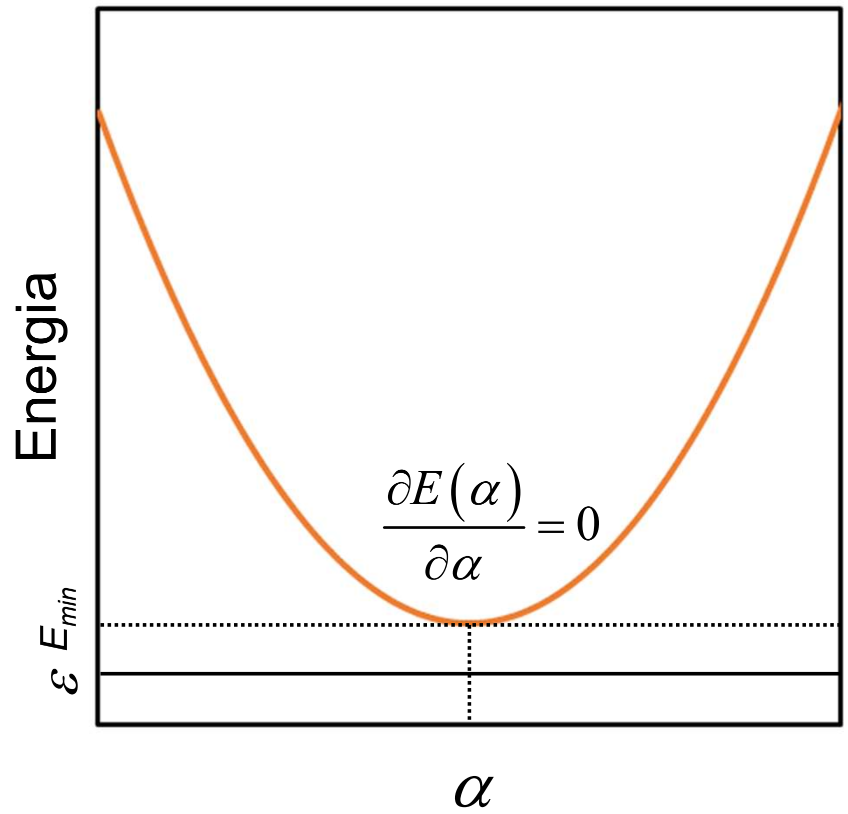
Dada uma função de onda, $|\psi\rangle$ (função de onda teste) normalizada que satisfaça as condições fronteira apropriadas, então o valor esperado do Hamiltoneano é um limite superior para a energia exata do estado fundamental. Ou seja, se:

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 \qquad \text{então} \qquad \langle \psi | H | \psi \rangle = E_{\mathrm{o}} \geq \varepsilon_{\mathrm{o}}$$

PRINCÍPIO VARIACIONAL

O princípio variacional permite-nos encontrar uma solução aproximada (ou teste), que pode depender de um parâmetro, ou conjunto de parâmetros variacionais $\{\alpha\}$. O melhor valor da energia dado pela função teste será dado pelo parâmetro(s) que dão a energia mais baixa.

PRINCÍPIO VARIACIONAL



Considerando a função teste $|\psi\rangle$

1º Normaliza-se a Função

$$\langle\psi|\psi\rangle = 1 = \int \psi^* \psi \; d\tau$$

Como

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

Teremos:

$$\langle\psi|\psi\rangle = 1 = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \text{sen}\;\theta\; d\theta \int_0^{\infty} \psi^* \psi \; r^2 dr$$

Valido para uma função de onda com simetria esférica!

2º Avaliar a Energia Cinética e Potencial

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r}$$

Energia Cinética
$<T>$

Energia Potencial
$<V>$

Energia Cinética

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

Energia Cinética

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

Como:

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

Teremos:

$$T|\psi\rangle = -\frac{1}{2}\nabla^2|\psi\rangle = -\frac{r^{-2}}{2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\psi\right)$$

Como:

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

Temos:

$$\left\langle \psi \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 \right| \psi \right\rangle = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \text{sen }\theta\; d\theta \int_0^{\infty} \psi^* \left\{ \frac{-r^{-2}}{2} \frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d}{dr}\psi \right) \right\} r^2 dr$$

Energia Potencial

Como:

$$\langle V \rangle = \left\langle \psi \left| -\frac{1}{r} \right| \psi \right\rangle$$

Temos:

$$\left\langle \psi \left| -\frac{1}{r} \right| \psi \right\rangle = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \operatorname{sen}\theta \, d\theta \int_0^{\infty} \psi^* \left(-\frac{1}{r} \right) \psi \, r^2 dr$$

Finalmente:

(i) Determina-se a expressão da energia que depende do parâmetro variacional (α):

$$\langle E \rangle = \langle V \rangle + \langle T \rangle \equiv E(\alpha)$$

(ii) Determina-se o valor de α para o qual $<E>$ é mínimo:

$$\frac{dE(\alpha)}{d\alpha} = 0$$

(iii) Determina-se o valor de energia correspondente de $E(\alpha)$.

Neste trabalho serão consideradas duas funções teste:

Uma função do tipo Slater:

$$|\psi\rangle = Ne^{-\alpha r}$$

Uma função Gaussiana:

$$|\psi\rangle = Ne^{-\alpha r^2}$$