

# **Trabalho Prático 3.**

Princípio Variacional: Aplicação ao  
Átomo de Hidrogénio

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

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

$|\phi\rangle$

é a função de onda exata normalizada para o estado fundamental

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

é o Hamiltoniano e  $\nabla^2$  é o operador Laplaciano

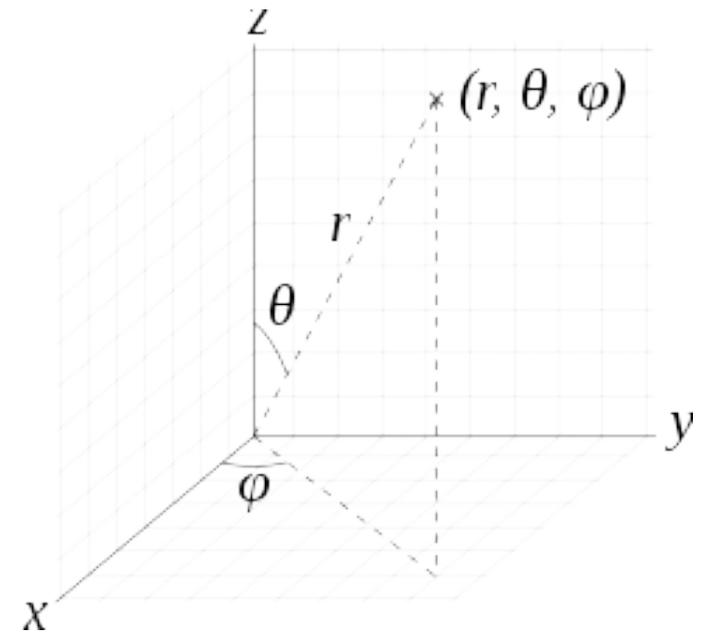
$\varepsilon$

é a energia

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

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

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



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 Hamiltoniano é um limite superior para a energia exata do estado fundamental.

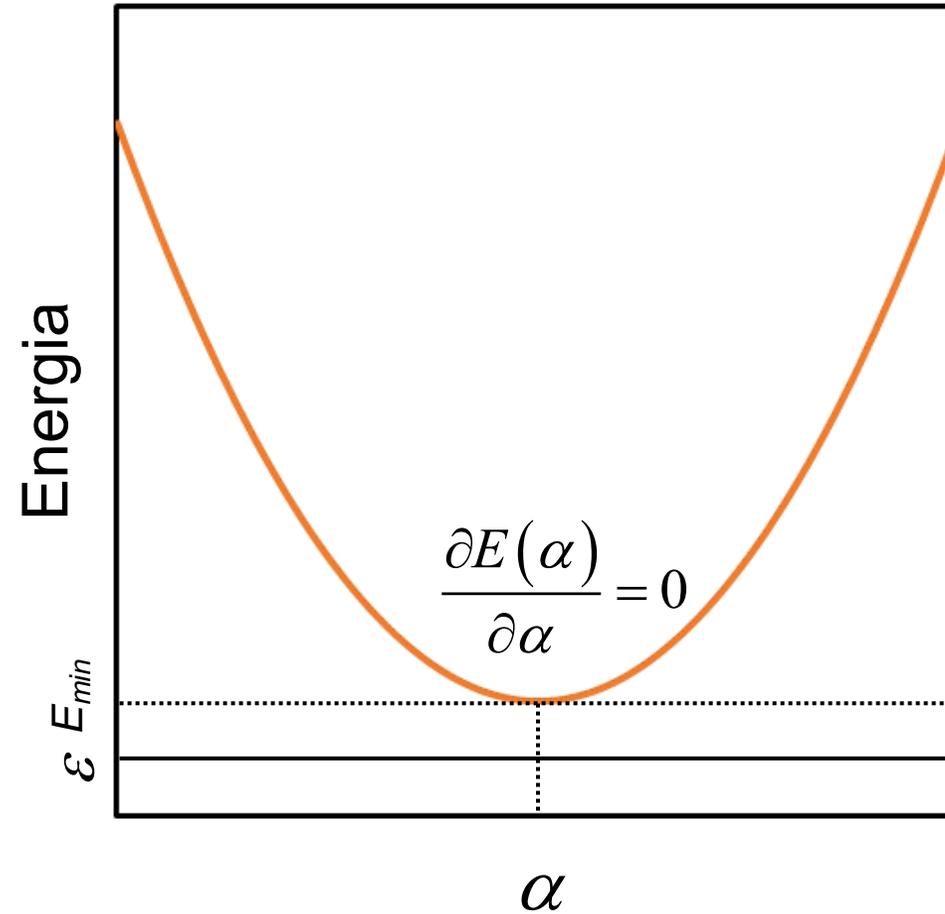
Ou seja, se:

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad \text{então} \quad \langle \psi | H | \psi \rangle = E_0 \geq \varepsilon_0$$

# 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**

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

**Teremos:**

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

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  
 $\langle T \rangle$

Energia Potencial  
 $\langle V \rangle$

# 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:**

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

## Finalmente:

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

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

(ii) Determina-se o valor de  $\alpha$  para o qual  $\langle E \rangle$  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:

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

