

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 ∇^2 é o operador Laplaciano

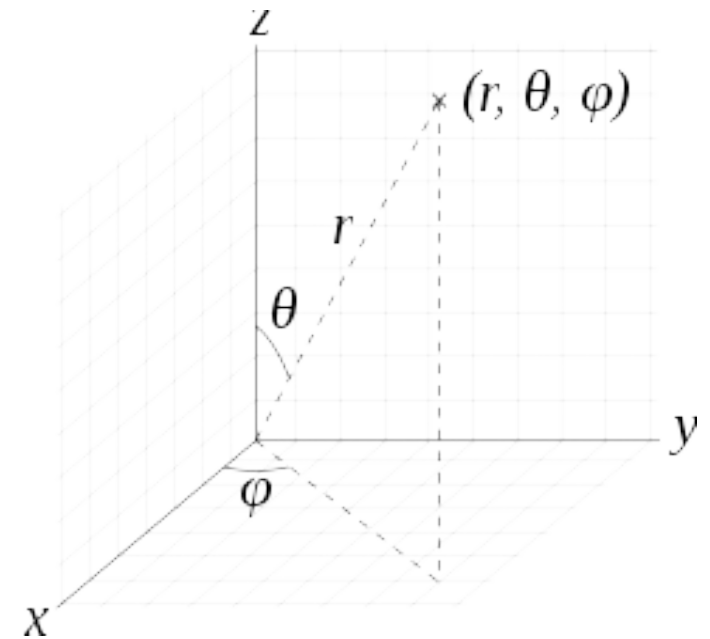
ε

é a energia

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

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

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



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.

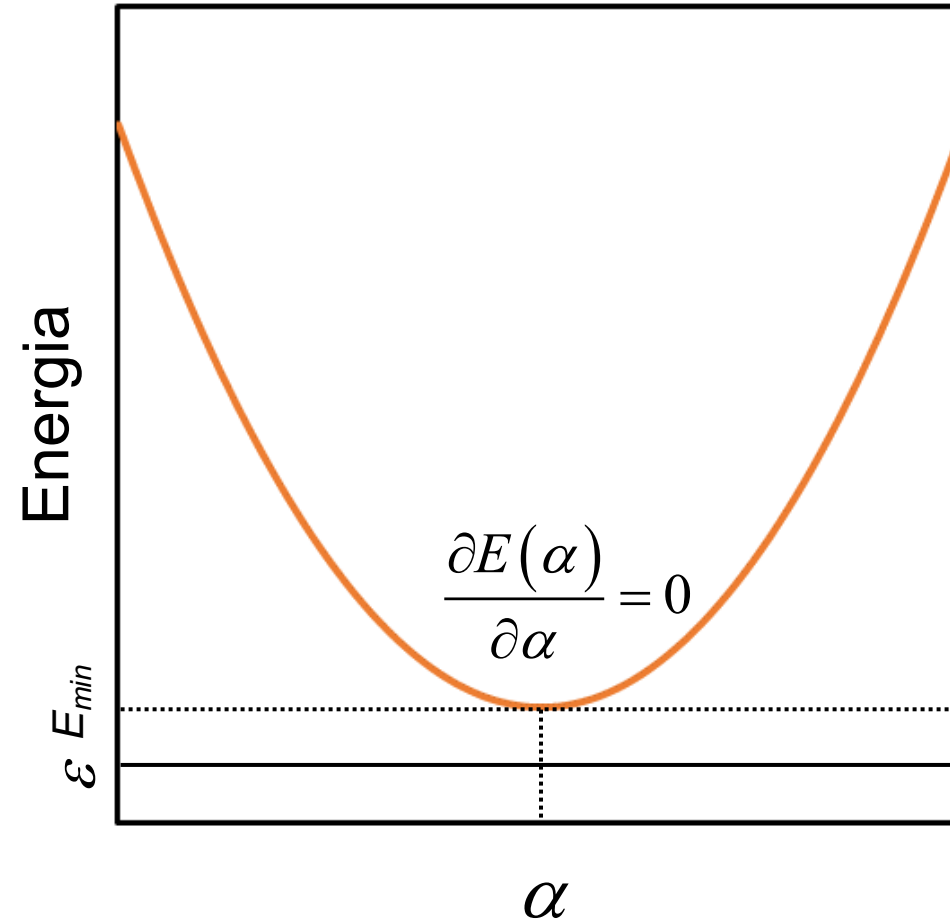
Ou seja, se:

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

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 (α):

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

(ii) Determina-se o valor de α 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:

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

