4300315
Introdução à Física Atômica e Molecular

Método Variacional*
e
Aplicações Elementares

*Referência Principal:
D. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*

O Princípio Variacional

Funcional da Energia: $$E = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}$$

Teorema 1: Os auto-estados da equação de Schrödinger independente do tempo são extremos do funcional da energia. Impor que o funcional seja estável frente a variações arbitrárias de *primeira ordem*, $|\,\psi > \rightarrow |\,\psi > + |\,\delta\psi >$, resulta em impor que $|\,\psi\ >$ seja um auto-estado de *H*.

$$|\psi + \delta\psi\rangle \;\longrightarrow\; E + \delta E$$

$$\delta E = 0 \;\Longrightarrow\; H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

Teorema 2: A energia do estado fundamental (E_0) é o mínimo do funcional da energia.

$$\frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \geq E_0$$

O Método Variacional

Exercício: Aplique o método variacional para obter a energia e a função de onda do estado fundamental do oscilador harmônico simples,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

(a) Utilizando a função tentativa gaussiana $\psi(x)$ dada abaixo (N é a constante de normalização), obtenha a energia em função do parâmetro variacional α. (b) Imponha a condição de extremo e determine o "melhor" valor do parâmetro α. (c) Obtenha a energia e a função de onda aproximadas para o estado fundamental.

$$\psi(x;\alpha) = N \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha x^2\right)$$

$$\langle\psi|\psi\rangle = N^2\int_{-\infty}^{\infty} dx\ e^{-\alpha x^2} \ = \ N^2\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2}$$

$$\langle\psi|V|\psi\rangle = N^2\frac{1}{2}m\omega^2\int_{-\infty}^{\infty} dx\ x^2 e^{-\alpha x^2} \ = \ \frac{1}{4}N^2 m\omega^2\left(\frac{\pi}{\alpha^3}\right)^{1/2}$$

$$\langle\psi|T|\psi\rangle = -\frac{(N\hbar)^2}{2m}\int_{-\infty}^{\infty} dx\ e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2}\frac{d^2}{dx^2}e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2} \ = \ \frac{(\hbar N)^2}{4}\sqrt{\pi\alpha}$$

Condição de extremo ("melhor" expoente):

$$E = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{\hbar^2}{4m}\alpha + \frac{m\omega^2}{4\alpha} \qquad\qquad \frac{dE}{d\alpha} = 0 \implies \alpha = \frac{m\omega}{\hbar}$$

Substituindo o expoente acima no funcional da energia e na função de onda:

$$E(\bar{\alpha}) = \frac{1}{2}\hbar\omega \qquad\qquad \psi(x;\bar{\alpha}) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right)$$

O Método Variacional

Exercício: Aplique o método variacional para obter a energia e a função de onda do estado fundamental do oscilador harmônico simples,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

(a) Utilizando a função tentativa lorentziana $\psi(x)$ dada abaixo (N é a constante de normalização), obtenha a energia em função do parâmetro variacional α. (b) Imponha a condição de extremo e determine o "melhor" valor do parâmetro α. (c) Obtenha a energia e a função de onda aproximadas para o estado fundamental.

$$\psi(x;\alpha) = N\frac{\alpha}{x^2+\alpha^2}$$

$$\langle\psi|\psi\rangle = N^2\frac{\pi}{2\alpha}$$

$$\langle\psi|x^2|\psi\rangle = N^2\frac{\pi\alpha}{2}$$

$$\langle\psi|\frac{d^2}{dx^2}|\psi\rangle = -N^2\frac{\pi}{4\alpha^3}$$

Condição de extremo:

$$E = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{\hbar^2}{4m\alpha^2} + \frac{m\omega^2}{2}\alpha^2 \qquad \frac{dE}{d\alpha} = 0 \implies \bar{\alpha} = \frac{1}{2^{1/4}}\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{1/2}$$

Substituindo o expoente acima no funcional da energia e na função de onda:

$$E(\bar{\alpha}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\hbar\omega \qquad \psi(x;\bar{\alpha}) = \left(\frac{2^{3/2}\hbar}{\pi^2 m\omega}\right)^{1/4}\frac{\sqrt{\frac{\sqrt{2}\hbar}{m\omega}}}{x^2+\frac{\sqrt{2}\hbar}{m\omega}}$$

O Método Variacional

Exercício: Aplique o método variacional para obter a energia e a função de onda do estado fundamental (n = 1, l = 0) do átomo hidrogenóide,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r}$$

(a) Utilizando a função tentativa gaussiana $\psi(x)$ dada abaixo (N é a constante de normalização), obtenha a energia em função do parâmetro variacional α. (b) Imponha a condição de extremo e determine o "melhor" valor do parâmetro α. (c) Obtenha a energia e a função de onda aproximadas para o estado fundamental.

$$\psi(\mathbf{r}) = N \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha r^2\right)$$

$$\langle\psi|\psi\rangle = N^2\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{3/2}$$

$$\langle\psi|\frac{1}{r}|\psi\rangle = N^2\,\frac{2\pi}{\alpha}$$

$$\langle\psi|\nabla^2|\psi\rangle = \langle\psi|\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r|\psi\rangle = -\frac{3}{2}N^2\left(\frac{\pi^3}{\alpha}\right)^{1/2}$$

Condição de extremo:

$$E(\alpha) = \frac{3\hbar^2}{4m}\alpha - \frac{2Ze^2}{\pi^{1/2}}\alpha^{1/2} \qquad \frac{dE}{d\alpha} = 0 \Longrightarrow \bar{\alpha} = \left(\frac{4mZe^2}{3\hbar^2\pi^{1/2}}\right)^2$$

Relembrando as definição de E_I (aula anterior) e do raio de Bohr:

$$E(\bar{\alpha}) = -\frac{4m}{3\pi}\frac{Z^2e^4}{\hbar^2} = -\frac{8}{3\pi}E_I \qquad \psi(r;\alpha) = \left(\frac{4Z}{3\pi a_0}\right)^{3/2}\exp\left[-\frac{2}{9\pi}\left(\frac{2Zr}{a_0}\right)^2\right]$$