

# Metodo Variazionale

## Cosa è importante ricordare...

### Perchè introdurre il teorema e il metodo variazionale?

Raramente le equazioni di Schrödinger possono essere risolte analiticamente. Questo succede per l'atomo di idrogeno, ad esempio, ma l'Hamiltoniana che descrive sistemi leggermente più complessi (come ad esempio l'atomo di elio, composto da un nucleo e due elettroni) non ci consente di ottenere soluzioni esatte. Il metodo variazionale fornisce un'approssimazione delle soluzioni (funzioni d'onda) relative allo stato fondamentale e un limite superiore per il valore dell'energia (sempre relativa allo stato fondamentale).

### Il teorema variazionale

Il *teorema variazionale* afferma che, data una funzione di prova  $\psi$ , il valore di aspettazione dell'energia su tale funzione sarà sempre maggiore o uguale all'energia dello stato fondamentale  $E_g$ , cioè

$$\frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_g \quad (1)$$

*Conseguenza:* Modificando la funzione di prova è possibile ottenere approssimazioni sempre più accurate dell'energia dello stato fondamentale. Se infatti due funzioni di prova forniscono due valori di aspettazione ( $\frac{\langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle}{\langle \psi_1 | \psi_1 \rangle} = E_1$  ed  $\frac{\langle \psi_2 | H | \psi_2 \rangle}{\langle \psi_2 | \psi_2 \rangle} = E_2$ ) diversi (supponiamo  $E_1 < E_2$ ), quello con valore minore ( $E_1$ ) rappresenta un'approssimazione più accurata dell'energia dello stato fondamentale.

### Come usare il metodo variazionale “in pratica”

Data un'equazione di Schrödinger  $H\psi = E\psi$  di soluzione ignota tipicamente i svolgono i seguenti passaggi:

1. Scelta di una classe di funzioni di prova (spesso fornita nel testo dell'esercizio), definite dalle variabili spaziali e da uno o più parametri  $\lambda_i$ :  $\psi(\lambda_1 \dots \lambda_n, \vec{r})$   
[Nel caso dell'atomo di Elio viene usata inizialmente la funzione d'onda dello stato fondamentale dell'atomo idrogenoide e, come unico parametro, la carica nucleare ( $\lambda \equiv Z$ )]

2. Calcolo del valore di aspettazione dell'Hamiltoniana a partire dalla classe di funzioni definite al punto 1.

$$\frac{\langle \psi(\lambda_1 \dots \lambda_n, \vec{r}) | H | \psi(\lambda_1 \dots \lambda_n, \vec{r}) \rangle}{\langle \psi(\lambda_1 \dots \lambda_n, \vec{r}) | \psi(\lambda_1 \dots \lambda_n, \vec{r}) \rangle} = E(\lambda_1 \dots \lambda_n) \quad (2)$$

3. Per il teorema variazionale  $E(\lambda_1 \dots \lambda_n) \geq E_g$ , quindi, all'interno della classe di funzioni scelta, la migliore approssimazione sarà data dai parametri  $\lambda_i$  per cui  $E(\lambda_1 \dots \lambda_n)$  è minimo.

N.B. Se la funzione è definita da un unico parametro  $\lambda$ , il minimo si ottiene studiando il segno della derivata  $\frac{dE(\lambda)}{d\lambda}$ , oppure risolvendo il

$$\text{sistema } \begin{cases} \frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = 0 \\ \frac{d^2E}{d\lambda^2} \geq 0 \end{cases} .$$

[Nel caso dell'atomo di Elio si ottiene il parametro  $\lambda \equiv Z = 1.69$ , minore dell'atteso  $Z = 2$ . Questo valore suggerisce che il contributo del secondo elettrone è quello di schermare parzialmente la carica nucleare  $+Ze$ .]

4. Eventualmente, se il problema lo richiede, è possibile passare ad un'altra classe di funzioni di prova, nella speranza di ottenere un valore di aspettazione minore e quindi una migliore approssimazione di funzione d'onda ed autovalore per lo stato fondamentale.

## Esercizi

### ES. 1

Si consideri lo stato fondamentale di un potenziale unidimensionale “a delta”, la cui Hamiltoniana è descritta dalla relazione

$$H = - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}}_{\hat{T}} - \underbrace{\alpha \delta(x)}_{\hat{V}}. \quad (3)$$

Usando una funzione d'onda di prova gaussiana del tipo  $\psi(x) = Ae^{-bx^2}$  si trovi la migliore approssimazione dell'energia dello stato fondamentale.

Si verifichi inoltre la valeza del teorema variazionale in questo caso, confrontando il valore ottenuto con l'autovalore esatto per lo stato fondamentale

$$\left( E_g = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2} \right)$$

*Possono risultare utili i seguenti integrali:*

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-bx^2} = \sqrt{\frac{\pi}{b}} \quad (4)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-bx^2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{b^3}} \quad (5)$$

### Soluzione

- La funzione di prova è già fornita dal problema. Notiamo che il parametro di interesse è  $b$ ;  $A$  riguarda esclusivamente la normalizzazione e, come vedremo, il valore di aspettazione  $\langle H \rangle$  non dipende dal parametro  $A$  (Se la cosa non vi convince, potete calcolare esplicitamente il valore di  $A$  normalizzando la funzione attraverso la relazione  $\langle \psi | \psi \rangle = 1$  e usare questo valore all'interno della funzione di prova).
- Calcoliamo il valore di aspettazione  $\frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx A^2 e^{-2bx^2} = A^2 \sqrt{\frac{\pi}{2b}} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \langle \psi | T | \psi \rangle &= A^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-bx^2} \cdot \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \right) \frac{d^2}{dx^2} \left( e^{-bx^2} \right) \\ &= -A^2 \frac{\hbar^2}{2m} \left[ -2b \sqrt{\frac{\pi}{2b}} + b \sqrt{\frac{\pi}{2b}} \right] \end{aligned} \quad (7)$$

$$\frac{\langle \psi | T | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\hbar^2 b}{2m},$$

$$\frac{\langle \psi | V | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} dx (-\alpha \delta(x)) A^2 e^{-2bx^2}}{A^2 \sqrt{\frac{\pi}{2b}}} = -\alpha \sqrt{\frac{2b}{\pi}}, \quad (8)$$

quindi il valore di aspettazione, in funzione del parametro  $b$  è

$$\langle H \rangle = \frac{\hbar^2 b}{2m} - \alpha \sqrt{\frac{2b}{\pi}} \quad (9)$$

- Cerchiamo il minimo di  $\langle H \rangle$  rispetto al parametro  $b$ .

$$\begin{aligned} \frac{d\langle H \rangle}{db} &= \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{\alpha}{\pi} \left( \frac{2b}{\pi} \right)^{-1/2} \geq 0 \\ b &\geq \frac{2m^2 \alpha^2}{\pi \hbar^4} \end{aligned} \quad (10)$$

quindi  $b^* = \frac{2m^2 \alpha^2}{\pi \hbar^4}$  è effettivamente un punto di minimo.

- Calcoliamo  $E_{MIN} = E(b^*)$

$$E_{MIN} = -\frac{m\alpha^2}{\pi \hbar^2} \quad (11)$$

- Confrontiamo con il valore esatto. Dal momento che  $\pi > 2$

$$-\frac{m\alpha^2}{\pi \hbar^2} > -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2}, \quad (12)$$

in accordo con il teorema variazionale.

## ES. 2

Una particella si muove in un potenziale centrale  $V(r) = -\frac{g^2}{r^{3/2}}$ . Si usi il principio variazionale per determinare un limite superiore dell'energia dello stato fondamentale. Si usi la funzione d'onda dell'atomo idrogenoide come funzione di prova.

*Possono risultare utili seguenti integrali:*

$$\int_0^{+\infty} dx x^n e^{-px} = \frac{n!}{p^{n+1}} \quad (13)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-bx^2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{b^3}} \quad (14)$$

## Soluzione

- La funzione di prova è fornita dal testo del problema ed è espressa dalla relazione:

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Z}{a_0} r}, \quad (15)$$

con parametro  $Z$

(N.B. Per semplicità si potrebbe anche scegliere un parametro leggermente diverso, come ad esempio  $\lambda = \frac{Z}{a_0}$ . La funzione è normalizzata.)

- Procediamo al calcolo del valore di aspettazione dell'energia sulla funzione di prova. Il calcolo del valore di aspettazione dell'energia cinetica è analogo a quello svolto nell'esercizio 1c del primo foglio di esercizi (sull'atomo idrogenoide) ed il risultato è

$$\langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^2. \quad (16)$$

Il valore di aspettazione della parte potenziale è

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle &= \underbrace{\int d\Omega}_{4\pi} \int_0^{+\infty} dr r^2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 \left( -\frac{g^2}{r^{3/2}} \right) e^{-\frac{2Z}{a_0} r} \\ &= -4 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 g^2 \int_0^{+\infty} r^{1/2} e^{-\frac{2Z}{a_0} r} \\ &= -4 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 g^2 \int_0^{+\infty} 2y^2 e^{-\frac{Z}{a_0} y^2} dy \quad \text{con } y = r^{1/2} \\ &= -\sqrt{\frac{\pi}{2}} g^2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2}. \end{aligned} \quad (17)$$

Il valore di aspettazione dell'energia dello stato fondamentale risulta quindi:

$$E(Z) = \langle \psi | H | \psi \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^2 - \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} g^2 \sqrt{\frac{\pi}{2}} \quad (18)$$

- Studiamo il segno della derivata prima  $\frac{dE(Z)}{dZ} = \frac{\hbar^2}{m} 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right) - \frac{3}{2} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{1}{2}} g^2 \sqrt{\frac{\pi}{2}} \geq 0$  si ottiene un massimo per  $Z = 0$  e un minimo

$$Z^* = a_0 \left( \frac{3 g^2 \sqrt{\pi} \cdot m}{2 \sqrt{2} \hbar} \right)^2 \quad (19)$$

- La migliore approssimazione per l'energia dello stato fondamentale è dato dalla relazione  $E_{sf} = E(Z^*)$

### ES. 3

- Dimostrare che se  $\langle \psi | \psi_0 \rangle = 0$ , dove  $\psi_0$  è la soluzione esatta dell'equazione di Schrödinger per lo stato fondamentale, allora  $\langle \psi | H | \psi \rangle \geq E_1$  ( $E_1$  è l'energia del primo stato eccitato).
- Trovare la limitazione migliore per il primo stato eccitato dell'oscillatore armonico unidimensionale usando la funzione di prova  $\psi(x) = A x e^{-bx^2}$

### Soluzione

- Posso sviluppare  $\psi$  nella base degli autostati di  $H$ :  $\psi = \sum_{j=0}^{\infty} c_j \psi_j$ . Sapendo che  $c_0 = 0$  ( $\psi$  e  $\psi_0$  sono ortogonali) ottengo

$$\begin{aligned} \langle \psi | H | \psi \rangle &= \sum_{j=0}^{\infty} |c_j|^2 E_j = \underbrace{|c_0|^2 E_0}_0 + \sum_{j=1}^{\infty} |c_j|^2 E_j \\ &= \sum_{j=1}^{\infty} |c_j|^2 E_j \geq \sum_{j=1}^{\infty} |c_j|^2 E_1 = E_1 \underbrace{\sum_{j=1}^{\infty} |c_j|^2}_1 \\ &\geq E_1 \end{aligned} \quad (20)$$

*Questa dimostrazione può risultare utile in alcuni casi per calcolare la migliore approssimazione del primo stato eccitato (in generale il metodo*

variazionale funziona solo per lo stato fondamentale). Infatti, nel caso di un potenziale pari nella variabile spaziale, lo stato fondamentale sarà pari, quindi per ottenere una funzione di prova ortogonale basta che sia dispari. Un'applicazione è quella proposta nel punto (b).

b) Hamiltoniana dell'oscillatore armonico 1D: 
$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}}_{\hat{T}} + \underbrace{\frac{1}{2} m \omega^2 x^2}_{\hat{V}}$$

Stato fondamentale dell'oscillatore armonico 1D:  $\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2}\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right)^2}$   
(ortogonale alla funzione di prova).

- Normalizzo la funzione e ottengo  $A^2 = 4b\sqrt{\frac{2b}{\pi}}$
- $\langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle = \frac{3}{2} \frac{\hbar^2}{m}$
- $\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle = \frac{3}{8} \frac{m\omega^2}{b}$

da cui  $\langle \hat{H} \rangle (b) = \frac{3}{2} \frac{\hbar^2}{m} + \frac{3}{8} \frac{m\omega^2}{b}$ .

Per quanto dimostrato nel punto a,  $\langle \hat{H} \rangle \geq E_1$ , quindi cerco il minimo di  $\langle \hat{H} \rangle$  in funzione di  $b$ . Da  $\frac{d\langle \hat{H} \rangle}{db} \geq 0$  si ottiene  $b^* = \frac{m\omega}{2\hbar}$  e quindi  $\langle \hat{H} \rangle_{min} = \frac{3}{2} \hbar\omega$ .

Da notare che il valore di energia ottenuto è l'autovalore dell'Hamiltoniana per  $n = 1$  ( $E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar\omega$ , con  $n = 1$ ). Il motivo è che la funzione di prova è esattamente l'autovalore del primo stato eccitato dell'oscillatore armonico.

#### ES. 4

Applicare il metodo variazionale agli ioni  $H^-$  e  $Li^+$  (ciascuno con 2 elettroni, come l'elio, ma con carica nucleare  $Z = 1$  e  $Z = 3$ ). Trovare la carica nucleare efficace e determinare la limitazione superiore dell'energia dello stato fondamentale  $E_0$ .

#### Soluzione

Usiamo quanto già ottenuto per l'Elio e, in particolare, usando una funzione di prova con carica efficace del tipo

$$\psi(r_1, r_2) = \frac{Z_0^3}{\pi a_0^3} e^{-Z_0 \frac{(r_1+r_2)}{a_0}} \quad (21)$$

otteniamo il valore di aspettazione per l'Hamiltoniana

$$\langle \hat{H} \rangle = \left( 2Z_0^2 - 4Z_0(Z_0 - Z) - \frac{5}{4}Z_0 \right) E_1 \leq 0. \quad (22)$$

Derivando rispetto a  $Z_0$  si ricava  $Z_0^* = Z - \frac{5}{16}$ .

Per lo ione  $H^-$   $Z = 1$ , quindi  $Z_0^* = \frac{11}{16}$  e  $\langle \hat{H} \rangle_{min} = \frac{121}{128} E_1$ , con  $E_1$  energia dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno.

*Da notare che  $E(H^-)_{min} > E(H)$ . E' sufficiente per dire che gli ioni  $H^-$  non esistono (poichè dal punto di vista energetico è più conveniente perdere uno dei due elettroni e formare un atomo di idrogeno neutro)? In realtà i nostri calcoli non sono sufficienti per affermarlo, dal momento che il metodo variazionale offre solo un limite superiore dell'energia dello stato fondamentale. Infatti gli ioni  $H^-$  presentano in realtà uno stato legato, contrariamente a quanto abbiamo ottenuto.*

Per lo ione  $Li^+$  si segue lo stesso procedimento e si ottiene  $Z = \frac{43}{16}$  e  $\langle \hat{H} \rangle_{min} = \frac{1849}{128} E_1 \sim -196 \text{ eV}$