

Obtenção do Espectro de Energia para Estados Simétricos do Átomo de He: O Uso mais Amplo do Método Variacional

Humberto Filomeno da Silva e Vanderlei Salvador Bagnato

*Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo
Caixa Postal 369, São Carlos, SP, CEP 13560-970, Brasil*

Trabalho recebido em 2 de fevereiro de 1997

Usando o método variacional de uma forma mais geral, é possível determinar todo o espectro dos níveis de energia eletrônicos do átomo de Hélio ao invés de somente um estado, como exemplificado na maioria dos livros textos de Mecânica Quântica básica.

Using the variational principle with a generic function we have determined the spectrum for a class of states of the Helium atom. This example is very pedagogical and complement the conventional text books in this subject.

Convencionalmente nos livros de Mecânica Quântica, o método variacional de Rayleigh-Ritz [1], é introduzido para a obtenção da energia do estado fundamental do átomo de Hélio. De forma geral, é tomada como função do estado fundamental o produto de dois estados hidrogenóides s , onde a carga nuclear é um parâmetro que deverá ser ajustado de forma a minimizar a energia. A energia assim obtida é o melhor valor para aquela do estado fundamental do átomo de He. Esse procedimento causa a impressão de que o princípio variacional deve sempre ser usado desta forma.

No problema que será resolvido neste artigo, o método variacional é utilizado de uma forma mais ampla. Ao invés de começar com uma função conhecida que depende de um parâmetro a ser determinado, o método será iniciado com uma classe de infinitas funções e serão encontradas aquelas que minimizam o conhecido funcional de energia

$$E[\Phi] = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (1)$$

Este procedimento permitirá obter um espectro de energia que representa alguns dos estados do átomo de Hélio.

Este é um problema discutido no curso de Introdução a Física Atômica do Instituto de Física de São Carlos-USP. Por ser uma excelente ilustração do método variacional e que complementa os livros textos

básicos em Mecânica Quântica, este problema será aqui tratado.

O procedimento será iniciado considerando uma classe de estados para o átomo de Hélio. Considere os estados de momento angular nulo (estados s). Como esses estados são simétricos, deverão depender apenas das coordenadas \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 de cada elétron através de sua soma $\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2$ (note que isto é uma das possíveis escolhas feita sem nenhuma restrição). Para esta dependência funcional a função que melhor representa estes estados é dada por

$$\Phi(r_1, r_2) = f(r_1 + r_2) Y_{00}(\Omega_1) Y_{00}(\Omega_2) \quad (2)$$

onde $Y_{00}(\Omega_1)$ e $Y_{00}(\Omega_2)$ são os harmônicos esféricos de mais baixa ordem. O objetivo é determinar a função $f(r_1 + r_2)$ que melhor representa as energias do átomo de He.

O Hamiltoniano para o átomo de He é dado por

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (3)$$

onde ∇_1^2 (∇_2^2) representa o operador Laplaciano atuando nas coordenadas espaciais do primeiro (segundo) elétron. A função f será determinada de forma a minimizar o funcional de energia dado pela eq. (1).

Considere o cálculo de $\langle \Phi | H | \Phi \rangle$, que pode ser decomposto na seguinte forma

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle = \langle \Phi | H_c | \Phi \rangle + \langle \Phi | H_e | \Phi \rangle \quad (4)$$

onde

$$H_c = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2$$

$$\langle \Phi | H_c | \Phi \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 f(r_1 + r_2) (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) f(r_1 + r_2) \quad (5)$$

onde foi usado o fato de que $\int_0^\infty \int_0^{2\pi} d\Omega = 4\pi$ e $|Y_{00}(\Omega)|^2 = 1/4\pi$.

$$\langle \Phi | H_c | \Phi \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 f \left(2\frac{r_1 + r_2}{r_1 r_2} \frac{\partial f}{\partial r_1} + 2\frac{\partial^2 f}{\partial r_1^2} \right) \quad (6)$$

Neste ponto é conveniente fazer a seguinte mudança de variáveis

$$r = r_1 + r_2, \quad R = (r_1 - r_2)/2 \quad (7)$$

Com estas transformações o Jacobiano da transformação é $1(dr_1 dr_2 = dr d\mathbf{R})$. Usando as coordenadas em (7) na eq. (6), chegamos a seguinte expressão

$$\langle \Phi | H_c | \Phi \rangle = \frac{\hbar^2}{30m} \int_0^\infty r^5 \left(\frac{df}{dr} \right)^2 dr \quad (8)$$

Considere agora o cálculo da outra parte, ou seja, o termo $\langle \Phi | H_e | \Phi \rangle$. Usando a expansão para $\frac{1}{|r_1 - r_2|}$ em termos dos esféricos harmônicos[2], e em seguida as equações de transformação fornecidas na eq.(7), chegamos facilmente a

$$\langle \Phi | H_e | \Phi \rangle = -\frac{27e^2}{96} \int_0^\infty r^4 f^2 dr \quad (9)$$

Somando os resultados das eqs. (8) e (9), temos a seguinte expressão para $\langle \Phi | H | \Phi \rangle$

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle = \frac{\hbar^2}{30m} \int_0^\infty r^5 \left(\frac{df}{dr} \right)^2 dr - \frac{27e^2}{96} \int_0^\infty r^4 f^2 dr \quad (10)$$

e

$$H_e = -\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{|r_1 - r_2|}.$$

Substituindo Φ de acordo com a eq.(2) no primeiro termo do lado direito da eq.(4) encontramos que

Utilizado o Laplaciano em coordenadas esféricas e o fato de f depender apenas da soma $r_1 + r_2$, a eq. (5) pode ser reescrita como

Como Φ deve ser uma função normalizada, devemos impor que $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$. Essa condição permite a obtenção da seguinte equação de vínculo para o problema variacional em questão

$$\frac{1}{30} \int_0^\infty r^5 f^2 dr = 1 \quad (11)$$

Como é bem conhecido do método variacional [1], a eq.(1) fornece um valor para a energia que sempre se aproxima superiormente ao valor exato de energia E . Assim, como é convencional no método variacional na forma funcional, escrevemos o seguinte funcional de energia

$$J(\Phi) = \langle \Phi | H | \Phi \rangle - E \langle \Phi | \Phi \rangle \quad (12)$$

A obtenção dos melhores valores de energias E consiste em descobrir qual(is) a(s) função(ões) Φ (se existir), que minimiza este funcional. Utilizando as eqs. (10) e (11) na eq.(12), $J(\Phi)$ será dado por

$$J(\Phi) = \int_0^\infty \left\{ \frac{\hbar^2}{30m} r^5 \left(\frac{df}{dr} \right)^2 - \frac{27}{96} e^2 r^4 f^2 - \frac{E}{30} r^5 f^2 \right\} dr \quad (13)$$

Em Mecânica Clássica [3], a equação de Lagrange pode ser alternativamente derivada através do princípio variacional. Neste caso, o funcional apropriado é a integral da Lagrangeana do sistema.

De uma forma geral, um funcional escrito como uma integral da forma

$$J(y) = \int F \left(y, \frac{dy}{dx}, x \right) dx \quad (14)$$

tem como funções que extremizam seu valor aquelas que satisfazem a equação de Euler [2]

$$\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial (dy/dx)} \right) = 0 \quad (15)$$

Em nosso caso, fazendo $y = f$ e $x = r$, obtemos a seguinte função $F \left(f, \frac{df}{dr}, r \right)$

$$F = \frac{\hbar^2}{30m} r^5 \left(\frac{df}{dr} \right)^2 - \frac{27}{96} e^2 r^4 f^2 - \frac{E}{30} r^5 f^2 \quad (16)$$

Fazendo as derivações indicadas na eq.(15), f deve satisfazer a seguinte equação diferencial para que seja uma função que minimiza o funcional dado na eq. (13)

$$\frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{5}{r} \frac{df}{dr} + \left(\frac{Em}{\hbar^2} + \frac{135me^2}{16\hbar^2} \frac{1}{r} \right) f = 0 \quad (17)$$

Vamos agora resolver a equação diferencial acima. Quando $r \rightarrow \infty$, eq. (17) reduz-se a

$$\frac{d^2 f}{dr^2} + \left(\frac{Em}{\hbar^2} \right) f = 0 \quad (18)$$

Como nosso maior interesse são nos estados ligados do sistema, $E < 0$. Definindo $q^2 = -Em/\hbar^2$, a solução de interesse físico para a eq.(18) é da forma e^{-qr} . Assim, reescrevendo $f(r)$ como

$$f(r) = u(r)e^{-qr} \quad (19)$$

e substituindo a eq.(19) na eq.(17), obtemos a seguinte equação diferencial para função $u(r)$

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \left(\frac{5}{r} - 2q \right) \frac{du}{dr} + \left(\frac{b - 5q}{r} \right) u = 0 \quad (20)$$

onde $b = 135me^2/16\hbar^2$.

A eq.(20) é resolvida pelo método de Frobenius [2]. Neste método, $u(r)$ é assumido ser um polinômio da forma

$$u(r) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n r^{n+s} \quad (21)$$

Como u é finito em $r = 0$ devemos ter $s = 0$. Substituindo a eq.(21) na eq.(20), encontramos a seguinte relação de recorrência entre os coeficientes c_n

$$c_{n+1} = \frac{5q - b + 2qn}{(n+1)(n+5)} c_n \quad (22)$$

A função u deve ser de quadrado integrável. Desta forma a série apresentada na eq.(21) deverá ser truncada em um certo valor de q onde

$$5q - b + 2qn = 0, \quad q = \frac{b}{5+2n} \quad (23)$$

Usando as definições de q e b , encontramos que os autovalores de energia são discretos e dado por

$$E_n = -\frac{e^2}{a_0(5+2n)^2} \left(\frac{135}{16} \right)^2 \quad (24)$$

onde a_0 é o raio de Bohr. A eq. (24) representa um espectro de energia que se aproxima superiormente as energias exatas dos estados simétricos (dois elétrons com onda s), para o átomo de Hélio.

Para o sistema no estado fundamental, $n = 0$. Neste caso a eq. (24) revela que

$$E_0 = -\frac{e^2}{a_0} \left(\frac{27}{16} \right)^2 = -77.5eV \quad (25)$$

Este valor corresponde exatamente aquele obtido pelo método variacional desenvolvido nos livros textos de Mecânica Quântica. O valor medido experimentalmente para E_0 é de -79.0 eV.

Usando as eqs.(2) e (19), a função de onda aproximada para o estado fundamental é a seguinte

$$\Phi(r_1 + r_2) = c_0 e^{-q(r_1+r_2)} \quad (26)$$

onde c_0 é determinado através da condição de normalização para Φ . Fazendo esse procedimento encontramos que $c_0 = 4q^3/125$. Da mesma forma, $n=1,2,3,\dots$, fornece a energia aproximada para os demais estados formados, em princípio, por orbitais do tipo 1s-2s, 1s-3s, 1s-4s, ...

O método descrito apresenta uma muito boa precisão para o valor de energia do estado fundamental do átomo de He. Isso é devido ao fato de que o tipo de função proposto no início (eq. (2)), so é adequado a descrição deste estado e em condições mais restritas, outros estados simétricos. Isso pode ser confirmado fazendo $n=1$ na eq.(24). Para esse caso é obtido que $E_1 = -39.5$ eV como uma aproximação para a energia do mais próximo estado simétrico excitado. Este valor esta muito distante do obtido experimentalmente que é de -58.0 eV. No entanto, o método permite a determinação, em primeira aproximação do espectro de energia de todos os estados simétricos do átomo de He. Só por isso já vale apresentá-lo nesta seção de problemas interessantes

Humberto Filomeno da Silva é aluno de pós-graduação do IFSC com bolsa CNPq.

References

1. J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, Revised Edition, Addison- Wesley Publishing Company, Inc, 1994.
2. George Arfken, *Mathematical Methods for Physicists*, Third Edition, Academic Press, Inc, 1985.
3. Herbert Goldstein, *Classical Mechanics*, Second Edition, Addison- Wesley Publishing Company, Inc.