

# Metodo variazionale e applicazione all'atomo di elio

## 1 Descrizione del metodo

Il metodo detto *variazionale* è un metodo approssimato che si usa per ottenere una stima dell'energia dello stato fondamentale di un sistema. Il metodo risulta particolarmente utile quando non si può utilizzare la teoria delle perturbazioni. Esso si basa sulla seguente proprietà. Sia  $H$  la hamiltoniana del sistema, che si suppone ammetta uno stato fondamentale, cioè uno stato legato di energia minima  $E_0$ . Allora se  $|\psi\rangle$  è un qualunque vettore ket normalizzato, vale la disuguaglianza

$$(1) \quad R = \langle \psi | H | \psi \rangle \geq E_0.$$

Il segno  $=$  vale soltanto se  $|\psi\rangle$  è proprio l'autovettore dello stato fondamentale, per cui ci si aspetta che  $R$  sia tanto più vicino a  $E_0$  quanto più  $|\psi\rangle$  è vicino<sup>1</sup> all'autovettore dello stato fondamentale  $|u_0\rangle$  del sistema.

La (1) si dimostra facilmente prendendo la base  $\{|u_n\rangle\}$  degli autostati di  $H$ , che supponiamo sia costituita da un insieme discreto<sup>2</sup> e ortonormale di vettori. Sviluppiamo  $|\psi\rangle$  in serie degli  $|u_n\rangle$  secondo la formula

$$(2) \quad |\psi\rangle = \sum_n a_n |u_n\rangle$$

e utilizzando nell'espressione di  $R$  l'equazione agli autovalori  $H|u_n\rangle = E_n|u_n\rangle$  si ottiene

$$(3) \quad R = \langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_n E_n |a_n|^2 \geq E_0 \sum_n |a_n|^2 = E_0 \langle \psi | \psi \rangle = E_0,$$

dove si è usata la disuguaglianza  $E_n \geq E_0$ , che vale proprio perché  $E_0$  è l'energia minima.

La relazione (1) viene usata nei casi concreti nel modo seguente. Si prende una funzione d'onda  $\psi(x, a)$ , normalizzata e corrispondente al ket  $|\psi(a)\rangle$ , funzione delle coordinate  $x$  e dipendente da uno o più parametri  $a$  da scegliere opportunamente. Questa funzione viene chiamata *funzione di prova* e viene scelta in modo da riprodurre quella che ci aspettiamo possa essere la forma della vera funzione d'onda in base a considerazioni fisiche. Si calcola la grandezza

$$(4) \quad R(a) = \int \psi^*(x, a) H \psi(x, a) d\mu(x)$$

che dipende dal parametro  $a$ . Il parametro si sceglie in modo che  $R(a)$  sia minimo, risolvendo l'equazione  $\partial R(a)/\partial a = 0$  e si prende il valore minimo di  $R$  come valore approssimato (per eccesso) di  $E_0$ .

---

<sup>1</sup>Poniamo  $|\psi\rangle = |u_0\rangle + |v\rangle$  e supponiamo che sia  $\| |v\rangle \| = \varepsilon \ll 1$ . Dalla definizione di  $R$  e usando l'equazione agli autovalori per  $|u_0\rangle$  si ottiene

$$R - E_0 = \langle \psi | (H - E_0) | \psi \rangle = \langle v | (H - E_0) | v \rangle,$$

da cui si vede che  $R - E_0$  è dell'ordine di  $\varepsilon^2$ .

<sup>2</sup>La trattazione si estende facilmente al caso che lo spettro di  $H$  sia in parte continuo.

## 2 Calcolo dell'energia dello stato fondamentale dell'elio

Vogliamo calcolare l'energia dello stato fondamentale dell'elio, ed è istruttivo fare questo calcolo con due metodi diversi e confrontare poi i risultati: la teoria delle perturbazioni e il metodo variazionale.

### 2.1 Metodo perturbativo

Consideriamo un atomo di elio in cui si trascurano gli spin degli elettroni e si fa l'approssimazione del nucleo di massa infinita posto nell'origine. La hamiltoniana è allora

$$(5) \quad H = \frac{1}{2m}(p_1^2 + p_2^2) - 2e^2 \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{e^2}{r_{12}},$$

dove  $r_{12} = |\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|$  è la distanza fra i due elettroni.

Per usare la teoria delle perturbazioni stazionarie, separiamo la hamiltoniana (5) come  $H = H_0 + H_1$ , dove  $H_0$  è la somma dei primi due termini e rappresenta i due elettroni non interagenti, mentre  $H_1$  è l'ultimo termine che rappresenta l'interazione coulombiana. Dobbiamo però osservare che la perturbazione  $H_1$  è dello stesso ordine di grandezza dell'energia potenziale imperturbata e quindi di  $H_0$ . Pertanto ci aspettiamo che la teoria delle perturbazioni al primo ordine dia un risultato poco preciso.

L'autovalore dello stato fondamentale di  $H_0$  è dato da

$$(6) \quad E_0 = 2 \left( -\frac{2^2 e^2}{2a_0} \right) = -4 \frac{e^2}{a_0},$$

dove  $a_0$  è il raggio di Bohr, mentre l'autofunzione imperturbata è data da

$$(7) \quad \psi_0(r_1, r_2) = u_{100}(\mathbf{x}_1)u_{100}(\mathbf{x}_2) = \frac{8}{\pi a_0^3} e^{-2(r_1+r_2)/a_0}.$$

Lo spostamento dell'energia al primo ordine perturbativo è dato da

$$(8) \quad \Delta E_0 = \langle \psi_0 | H_1 | \psi_0 \rangle = e^2 \int \frac{|u_{100}(\mathbf{x}_1)|^2 |u_{100}(\mathbf{x}_2)|^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} d^3x_1 d^3x_2.$$

Quest'espressione ha la stessa forma dell'energia elettrostatica di una distribuzione di carica con densità  $\rho(\mathbf{x})$ , che è data da

$$(9) \quad W = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{x}_1)\rho(\mathbf{x}_2)}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} d^3x_1 d^3x_2.$$

Si può quindi scrivere  $\Delta E_0 = W$ , con la sostituzione

$$(10) \quad \rho(\mathbf{x}) = \sqrt{2} e |u_{100}(\mathbf{x})|^2 = \frac{8\sqrt{2} e}{\pi a_0^3} e^{-4r/a_0}.$$

Si vede che la distribuzione di carica è a simmetria sferica, come era da attendersi. Come è noto dall'elettrostatica, l'energia  $W$  si può esprimere per mezzo del campo elettrico  $\mathbf{E}(\mathbf{x})$  nella forma

$$(11) \quad W = \frac{1}{8\pi} \int \mathbf{E}^2(\mathbf{x}) d^3x = \frac{1}{2} \int_0^\infty E^2(r) r^2 dr.$$

Nella (11) si è tenuto conto del fatto che  $\mathbf{E}$  ha direzione radiale e la sua componente  $E(r)$  dipende solo da  $r$ , poiché la distribuzione di carica (10) è a simmetria sferica. Il campo  $E(r)$  si calcola col teorema di Gauss e risulta

$$(12) \quad E(r) = \frac{4\pi}{r^2} \int_0^r \rho(r') r'^2 dr' = \sqrt{2} e \left[ -e^{-4r/a_0} \left( \frac{1}{r^2} + \frac{4}{a_0 r} + \frac{8}{a_0^2} \right) + \frac{1}{r^2} \right].$$

Mettendo la (12) nella (11) ed eseguendo l'integrale<sup>3</sup> si ottiene

$$(13) \quad \Delta E_0 = \frac{5}{4} \frac{e^2}{a_0}.$$

L'energia dello stato fondamentale dell'elio calcolata fino al primo ordine perturbativo risulta quindi

$$(14) \quad E_{pert} = E_0 + \Delta E_0 = \left( -4 + \frac{5}{4} \right) \frac{e^2}{a_0} = -2.75 \frac{e^2}{a_0},$$

da confrontare col valore sperimentale

$$(15) \quad E_{exp} = -2.904 \frac{e^2}{a_0}.$$

La differenza è del 5.30% ed è dovuta al fatto che il metodo perturbativo non può essere molto preciso, poiché non è soddisfatta la condizione  $\langle H_1 \rangle \ll \langle H_0 \rangle$ , come si è detto sopra.

## 2.2 Metodo variazionale

Vogliamo ora calcolare l'energia dello stato fondamentale dell'elio col metodo variazionale. Per far questo partiamo dalla hamiltoniana (5) e prendiamo come funzione di prova l'autofunzione imperturbata (7), dove però lasciamo il numero atomico  $Z$  come parametro variabile. L'idea è quella di considerare i due elettroni come indipendenti, ma soggetti al potenziale coulombiano di un nucleo di carica efficace  $Ze$ , con  $Z$  compreso fra 1 e 2, che tenga conto, per ciascun elettrone, del parziale schermaggio della carica del nucleo ( $Z = 2$ ) da parte dell'altro elettrone. La nostra funzione di prova normalizzata sarà quindi

$$(16) \quad \psi(r_1, r_2, Z) = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-Z(r_1+r_2)/a_0}.$$

---

<sup>3</sup>L'integrale (11) risulta

$$W = e^2 \int_0^\infty dr \quad e^{-8r/a_0} \left( \frac{1}{r^2} + \frac{8}{a_0 r} + \frac{32}{a_0^2} + \frac{64}{a_0^3} r + \frac{64}{a_0^4} r^2 \right) - 2 e^{-4r/a_0} \left( \frac{1}{r^2} + \frac{4}{a_0 r} + \frac{8}{a_0^2} + \frac{1}{r^2} \right).$$

Notiamo che l'integrando contiene dei termini che divergono come  $r^{-2}$  e  $r^{-1}$  per  $r \rightarrow 0$ , mentre l'intera funzione integranda deve andare come  $r^4$ , poiché  $E(r)$  va come  $r$ , come risulta dalla (12). Raccogliendo tutti i termini divergenti, osserviamo che si ha la relazione

$$e^{-8r/a_0} \left( \frac{1}{r^2} + \frac{8}{a_0 r} \right) - 2 e^{-4r/a_0} \left( \frac{1}{r^2} + \frac{4}{a_0 r} \right) + \frac{1}{r^2} = -\frac{d}{dr} \left( \frac{1}{r} \right) \left( 1 - e^{-4r/a_0} \right)^2.$$

Poiché la funzione in parentesi quadra si annulla agli estremi dell'integrale, risulta che la somma di tutti i termini divergenti dà un contributo nullo. Gli altri termini si possono integrare singolarmente e si ottiene il risultato mostrato nella (13).

Calcoliamo la funzione  $R(Z)$  della (1) espressa nella forma

$$(17) \quad R(Z) = \langle \psi | T | \psi \rangle + \langle \psi | V | \psi \rangle + \langle \psi | H_1 | \psi \rangle,$$

dove  $T$ ,  $V$  e  $H_1$  sono i tre termini della (5), che rappresentano rispettivamente l'energia cinetica, l'energia potenziale e l'energia d'interazione degli elettroni. Il calcolo dei tre termini della (17) si può fare in modo sintetico, riferendoci al caso di un atomo idrogenoide.

Osserviamo che la funzione di prova (16) è autofunzione dell'hamiltoniana

$$(18) \quad H_0(Z) = \frac{1}{2m}(p_1^2 + p_2^2) - Ze^2 \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

con autovalore

$$(19) \quad E_0(Z) = -\frac{Z^2 e^2}{a_0}.$$

Utilizziamo il teorema del viriale<sup>4</sup>, che per un elettrone nel potenziale coulombiano ci dà le relazioni

$$(20) \quad \begin{cases} \langle \psi_E | T | \psi_E \rangle = -E \\ \langle \psi_E | V | \psi_E \rangle = 2E \end{cases}$$

dove  $|\psi_E\rangle$  indica un autostato di energia  $E$ . Poiché gli elettroni si considerano non interagenti, i contributi dei due elettroni si sommano e le (20) valgono anche per il sistema complessivo.

Per il primo termine della (17), poiché l'operatore di energia cinetica della (5) coincide con quello della (18), dalla prima equazione (20) si ottiene

$$(21) \quad \langle \psi | T | \psi \rangle = -E_0(Z) = \frac{Z^2 e^2}{a_0}.$$

Per il secondo termine della (17), dalla seconda delle (20) e dal confronto dei termini di energia potenziale delle (5) e (18) si ottiene

$$(22) \quad \langle \psi | V | \psi \rangle = \frac{2}{Z} \langle \psi | V(Z) | \psi \rangle = \frac{4}{Z} E_0(Z) = -4Z \frac{e^2}{a_0}.$$

Infine l'ultimo termine della (17) si riconduce al calcolo perturbativo della (8), con la sostituzione della funzione d'onda (7) con la (16). Osserviamo che questa sostituzione si può ottenere sostituendo nella (7) il raggio di Bohr  $a_0$  con  $2a_0/Z$ . Facendo allora questa sostituzione nel risultato (13) si ottiene

$$(23) \quad \langle \psi | H_1 | \psi \rangle = \frac{5Z}{8} \frac{e^2}{a_0}.$$

Raccogliendo i tre risultati precedenti, si ottiene per  $R(Z)$  la formula

$$(24) \quad R(Z) = \left( Z^2 - \frac{27}{8} Z \right) \frac{e^2}{a_0}.$$

---

<sup>4</sup>Per il teorema del viriale si veda la nota 1 degli appunti sulla *Struttura fine dei livelli dell'idrogeno*.

La posizione del minimo di  $R(Z)$  (che si tratti di un minimo si vede dalla condizione  $R''(Z) > 0$ ) si ricava dalla relazione  $R'(Z) = 0$ , da cui si ottiene  $Z = \frac{27}{16} = 1.6875$ . Il valore minimo di  $R(Z)$ , che ci fornisce l'energia, risulta allora

$$(25) \quad E_{var} = R_{min} = -2.848 \frac{e^2}{a_0}.$$

Questo valore risulta dell' 1.9% più alto del valore sperimentale (15) e rappresenta quindi per l'energia dello stato fondamentale dell'elio un'approssimazione migliore rispetto al calcolo perturbativo.