

Aplicando el método variacional, aproximar el estado fundamental de un átomo hidrogenoide empleando como funciones de prueba las dos siguientes:

1. $f_1(\xi, r) = e^{-\xi r^2}$ para $0 \leq r \leq \infty$
2. $f_2(\xi, r) = e^{-\xi r}$ para $0 \leq r \leq \infty$

La solución deberá obtenerse en dos pasos. En el primero deberán construirse los funcionales variacionales de la energía (h_i) como:

$$h_i(\xi) = \frac{\langle f_i | \hat{H} | f_i \rangle}{\langle f_i | f_i \rangle}, \quad i = 1, 2$$

En el segundo paso se deberá minimizar $h_i(\xi)$ respecto al parámetro variacional ξ . Datos útiles:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r}, \quad \int_0^\infty dt e^{-\alpha t} t^\nu = \frac{\nu!}{\alpha^{\nu+1}}$$

con $\frac{1}{2}! = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$. Teniendo en cuenta la forma de $h_i(\xi)$ habrá que resolver las siguientes integrales para cada una de las funciones:

$$\begin{aligned} \langle f_i | f_i \rangle &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^\infty r^2 f_i(\xi, r) f_i(\xi, r) dr \\ \langle f_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | f_i \rangle &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^\infty r^2 f_i(\xi, r) \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 f_i(\xi, r) \right] dr \\ \langle f_i | -\frac{Z}{r} | f_i \rangle &= -Z \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^\infty r^2 f_i(\xi, r) \frac{1}{r} f_i(\xi, r) dr \end{aligned}$$

Solución:

Vamos a resolver este problema sólo para la última función $f_2(\xi, r)$:

$$\begin{aligned} h_i(\xi) &= \frac{\langle f_i | \hat{H} | f_i \rangle}{\langle f_i | f_i \rangle}, \quad i = 2 \\ h_i(\xi) &= \frac{\langle f_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | f_i \rangle}{\langle f_i | f_i \rangle} - \frac{Z \langle f_i | \frac{1}{r} | f_i \rangle}{\langle f_i | f_i \rangle} \end{aligned}$$

Por lo tanto habrá que resolver tres integrales:

$$1. \langle f_2 | f_2 \rangle = 4\pi \int_0^\infty r^2 e^{-\xi r} e^{-\xi r} dr,$$

$$\langle f_2 | f_2 \rangle = 4\pi \int_0^\infty r^2 e^{-2\xi r} dr = 4\pi \frac{2!}{(2\xi)^3} = \frac{\pi}{\xi^3}$$

Las integrales de energía cinética requieren algo más de esfuerzo ya que es preciso conocer previamente la aplicación del operador de energía cinética a cada función. Aquí lo vamos a hacer de forma directa en coordenadas cartesianas:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 f_i(r) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) f_i(r)$$

Empezamos por las derivadas en x de $f_i(r)$:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} f_i(r) = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial f_i(r)}{\partial x} \right]$$

Empleando la regla de la cadena se obtiene:

$$\frac{\partial f_i(r)}{\partial x} = \left[\frac{\partial f_i(r)}{\partial r} \right] \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r} \frac{\partial f_i(r)}{\partial r}$$

y ahora la segunda derivada:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial f_i(r)}{\partial x} \right] = \frac{\partial}{\partial x} \left[x \cdot \frac{1}{r} \frac{\partial f_i(r)}{\partial r} \right] = \frac{1}{r} \frac{\partial f_i(r)}{\partial r} + x \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{r} \frac{\partial f_i(r)}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial f_i(r)}{\partial r} + x \left[-\frac{1}{r^2} \frac{\partial f_i(r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial^2 f_i(r)}{\partial r^2} \right] \frac{x}{r}$$

Finalmente:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} f_i(r) = \frac{1}{r} \frac{\partial f_i(r)}{\partial r} + \frac{x^2}{r^2} \left[-\frac{1}{r} \frac{\partial f_i(r)}{\partial r} + \frac{\partial^2 f_i(r)}{\partial r^2} \right]$$

De forma similar se obtendrá para y y z :

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2} f_i(r) = \frac{1}{r} \frac{\partial f_i(r)}{\partial r} + \frac{y^2}{r^2} \left[-\frac{1}{r} \frac{\partial f_i(r)}{\partial r} + \frac{\partial^2 f_i(r)}{\partial r^2} \right]$$

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} f_i(r) = \frac{1}{r} \frac{\partial f_i(r)}{\partial r} + \frac{z^2}{r^2} \left[-\frac{1}{r} \frac{\partial f_i(r)}{\partial r} + \frac{\partial^2 f_i(r)}{\partial r^2} \right]$$

Sumando las tres derivadas:

$$\nabla^2 f_i(r) = \frac{3}{r} \frac{\partial f_i(r)}{\partial r} + \frac{x^2 + y^2 + z^2}{r^2} \left[-\frac{1}{r} \frac{\partial f_i(r)}{\partial r} + \frac{\partial^2 f_i(r)}{\partial r^2} \right]$$

que puede simplificarse a:

$$\nabla^2 f_i(r) = \frac{2}{r} \frac{\partial f_i(r)}{\partial r} + \frac{\partial^2 f_i(r)}{\partial r^2}$$

Veamos la acción del operador de energía cinética aplicado al caso: $-\frac{1}{2} \nabla^2 f_2 = e^{-\xi r} \left[\frac{\xi}{r} - \frac{\xi^2}{2} \right]$ Podemos ahora obtener la integral de energía cinética:

$$2. \langle f_2 | -\frac{1}{2} \nabla^2 | f_2 \rangle$$

$$\begin{aligned} \langle f_2 | -\frac{1}{2} \nabla^2 | f_2 \rangle &= 4\pi \int_0^\infty r^2 e^{-\xi r} e^{-\xi r} \left[\frac{\xi}{r} - \frac{\xi^2}{2} \right] dr = 4\pi \left[\xi \int_0^\infty r e^{-2\xi r} dr - \frac{\xi^2}{2} \int_0^\infty r^2 e^{-2\xi r} dr \right] \\ &= 4\pi \left[\xi \frac{1!}{(2\xi)^2} - \frac{\xi^2}{2} \frac{2!}{(2\xi)^3} \right] = \frac{4\pi}{4\xi} \left[1 - \frac{1}{2} \right] = \frac{\pi}{2\xi} \end{aligned}$$

Finalmente se obtiene la integral de atracción nuclear:

$$3. \langle f_2 | -\frac{Z}{r} | f_2 \rangle$$

$$\langle f_2 | -\frac{Z}{r} | f_2 \rangle = -4\pi Z \int_0^\infty r^2 e^{-\xi r} \frac{1}{r} e^{-\xi r} dr = -4\pi Z \int_0^\infty r e^{-2\xi r} dr = -4\pi Z \frac{1!}{(2\xi)^2} = -\frac{\pi Z}{\xi^2}$$

Una vez obtenidas todas las integrales se sustituyen en la definición de $h_i(\xi)$ y se termina así el primer paso. El resultado es el funcional variacional:

$$h_2(\xi) = \frac{\frac{\pi}{2\xi} - \frac{\pi Z}{\xi^2}}{\frac{\pi}{\xi^3}} = \frac{\xi^2}{2} - Z\xi$$

Derivando e igualando a cero este funcional variacional tenemos:

$$\frac{\partial h_2(\xi)}{\partial \xi} = 0, \Rightarrow \xi - Z = 0, \Rightarrow \xi = Z$$

sustituyendo este valor en $h_2(\xi)$ se tiene la mejor aproximación de la energía del estado fundamental:

$$h_2(\xi) = -\frac{Z^2}{2} = -0.5Z^2$$

y la mejor función posible corresponde al orbital $1s$ sin normalizar:

$$f_2 = e^{-Zr}$$