

Estrutura hiperfina do átomo de hidrogênio:

Uma aplicação da Teoria de Perturbação Estacionária.

$$\bullet W_{\text{hf}} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \left\{ \frac{q}{m_e R^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{M}_{\mathbf{I}} + \frac{1}{R^3} [3(\mathbf{M}_{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{n}) \cdot (\mathbf{M}_{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{n}) - \mathbf{M}_{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{M}_{\mathbf{I}}] + \frac{8\pi}{3} \mathbf{M}_{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{M}_{\mathbf{I}} \delta(R) \right\}$$

- Por ter spin, \mathbf{I} , tem momento magnético, $\mathbf{M}_{\mathbf{I}}$, proporcional à ele e cada termo

$$\text{significa: } \left\{ \begin{array}{l} \mu_0 \rightarrow \text{permeabilidade magnética} \\ \mathbf{L} \rightarrow \text{Momento angular orbital;} \\ \mathbf{M}_{\mathbf{I}} = \frac{g_p \mu_n}{\hbar} \mathbf{I} \rightarrow \text{Momento Magnético do próton;} \\ \mathbf{M}_{\mathbf{S}} = \frac{2\mu_B}{\hbar} \mathbf{S} = \frac{q}{m_e} \mathbf{S} \rightarrow \text{Momento Magnético do elétron;} \\ \mathbf{n} \rightarrow \text{vetor unidade da linha reta que junta o próton ao elétron;} \\ g_p \sim 5,585; \\ \mu_B = \frac{q\hbar}{2m_e} \text{ (Magneto de Bohr), } m_e \text{ é a massa do elétron;} \\ \mu_n = -\frac{q\hbar}{2M_p} \text{ (Magneto nuclear de Bohr), } M_p \text{ é a massa do próton;} \\ \mathbf{I} \rightarrow \text{Spin do próton; } q < 0 \text{ é a carga do elétron; } -q \text{ é a do próton.} \end{array} \right.$$

- Interpretação da fórmula acima.
- Primeiro termo: interação do momento magnético do próton com o campo magnético, $-\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{q}{m_e R^3} \mathbf{L}$, criado pelo movimento do elétron, segundo a lei

$$\text{de Bio-Savart } \mathbf{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} q \frac{\mathbf{u} \times \mathbf{r}}{r^3}. \text{ Lembre que } e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \text{ e } c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0\epsilon_0}}.$$

Estrutura hiperfina do átomo de hidrogênio:

Uma aplicação da Teoria de Perturbação Estacionária.

- Segundo termo: interação dipolo-dipolo entre os momentos magnéticos (spins intrínsecos) do elétron e do próton,
$$-\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{R^3} [3(\mathbf{M}_s \cdot \mathbf{n}) \cdot (\mathbf{M}_I \cdot \mathbf{n}) - \mathbf{M}_S \cdot \mathbf{M}_I]$$

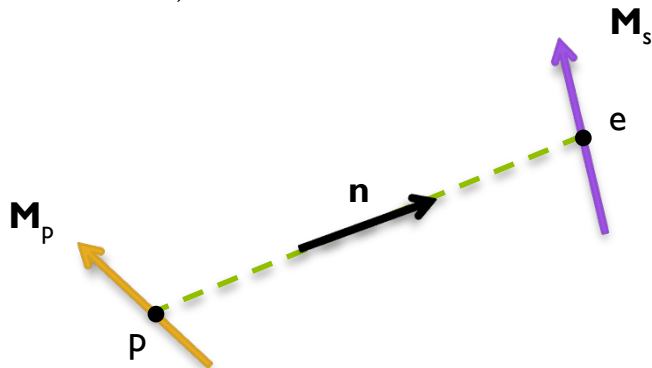


Figure 1 do capítulo XII

ver complemento B_{XI}

- Finalmente, o último termo, $-\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \mathbf{M}_s \cdot \mathbf{M}_I \delta(\mathbf{R})$, também conhecido por “termo de contacto” de Fermi, tem origem na singularidade em $R = 0$, do campo criado pelo momento magnético do próton. Na realidade, o próton não é uma carga pontual. Esse termo leva isso em consideração (ver A_{XII}).
- Ordem de Magnitude de W_{hf} .

$$1o. \text{ e } 2o. \text{ termos: } \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{q^2 \hbar^2}{m_e M_p R^3} = \frac{e^2 \hbar^2}{m_e c^2 M_p R^3} \propto \frac{m_e}{M_p} W_{SO};$$

$$\text{Mostre que } 3o. \text{ termo (que contém } \delta(R)) \text{ é } \approx \frac{m_e}{M_p} W_D$$

W_{hf} é 2000 vezes menor que W_f

Estrutura hiper-fina do nível $n=1$ do Átomo de Hidrogênio.

- O caminho lógico seria estudar os efeitos de W_{hf} nos níveis $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$. Estudaremos o efeito de W_{hf} no nível $1s$, cuja degenerescência não foi quebrada por W_f . É mais simples e completo, pois pode ser facilmente generalizado para os estados do nível 2.

- **O problema:**

- A degenerescência do nível $1s$ é $g_{1s} = 4$ e os estados associados dados por:

$$\mathcal{E}_{1s} = \left\{ |n = 1; \ell = 0; m_L = 0; m_S = \pm \frac{1}{2}; m_I = \pm \frac{1}{2} \right\}$$

- Vimos que esse nível quadri-degenerado não tem sua degenerescência quebrada pelas interações de estrutura fina, W_f . Tivemos apenas um deslocamento

coletivo de todos eles, conforme:

$$\begin{cases} \langle W_{\text{mv}} \rangle_{1s} = -\frac{5}{8} m_e c^2 \alpha^4 \\ \langle W_{\text{D}} \rangle_{1s} = +\frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^4 \\ \langle W_{\text{SO}} \rangle_{1s} = 0 \rightarrow (\ell = 0 \therefore \langle \ell = 0 | L_{x,y,z} | \ell = 0 \rangle) \end{cases}$$

- Na notação espectroscópica o $1s$ vira $1s_{1/2}$, um único nível ($g_{1s_{1/2}} = 4$) deslocado de $-\frac{1}{8} m_e c^2 \alpha^4$ do $1s$.

Estrutura hiper-fina do nível $n=1$ do Átomo de Hidrogênio.

- Veremos que só o termo de contato, expressão do slide 1, reproduzida abaixo,

$$W_{\text{hf}} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \left\{ \frac{q}{m_e R^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{M}_I + \frac{1}{R^3} [3(\mathbf{M}_s \cdot \mathbf{n}) \cdot (\mathbf{M}_I \cdot \mathbf{n}) - \mathbf{M}_s \cdot \mathbf{M}_I] + \frac{8\pi}{3} \mathbf{M}_s \cdot \mathbf{M}_I \delta(R) \right\}$$

irá contribuir. As razões para os dois primeiros termos não contribuírem são:

- O primeiro termo envolve o produto escalar $\mathbf{L} \cdot \mathbf{M}_I$, uma componente de \mathbf{L} , que respeita a propriedade $\langle \ell = 0; m_L = 0 | \mathbf{L} | \ell = 0; m_L = 0 \rangle = 0$
- O segundo termo, interação dipolo-dipolo, é zero por se tratar de um nível esfericamente simétrico ($1s$). Detalhes no complemento B_{XI}, §3.

- O termo de contato (último da expressão acima), $-\frac{2\mu_0}{3} \mathbf{M}_s \cdot \mathbf{M}_I \delta(R)$, envolvem termos de matriz do tipo:

$$\langle n=1; \ell=0; m_L=0; m'_S; m'_I | -\frac{2\mu_0}{3} \mathbf{M}_s \cdot \mathbf{M}_I \delta(R) | n=1; \ell=0; m_L=0; m_S; m_I \rangle$$

- Na representação das coordenadas $\{\mathbf{r}\}$, podemos separar a parte orbital da parte de spin para obter: $\mathcal{A} \langle m'_S; m'_I | \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} | m_S; m_I \rangle$, onde \mathcal{A} é

$$\text{dado por } \mathcal{A} = \frac{q^2}{3\epsilon_0 c^2} \frac{g_p}{m_e M_p} \langle n=1; \ell=0; m_L=0 | \delta(R) | n=1; \ell=0; m_L=0 \rangle, \text{ ou}$$

$$\text{ainda } \mathcal{A} = \frac{q^2}{3\epsilon_0 c^2} \frac{g_p}{m_e M_p} \frac{1}{4\pi} |R_{10}(0)|^2 = \frac{4}{3} g_p \frac{m_e}{M_p} m_e c^2 \alpha^4 \left(1 + \frac{m_e}{M_p}\right)^{-3} \frac{1}{\hbar^2}$$

Estrutura hiper-fina (termo de contato) do nível $n=1$ de H.

- Obtendo \mathcal{A} , definido por $\langle W_{\text{hf}}^{\text{contato}} \rangle = \mathcal{A} \langle m'_S; m'_I | \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} | m_S; m_I \rangle$.

Juntando as definições do slide 1 $\begin{cases} W_{\text{hf}}^{\text{contato}} = -\frac{2\mu_0}{3} \mathbf{M}_S \cdot \mathbf{M}_I \delta(R) \\ \mathbf{M}_S = \frac{2\mu_B}{\hbar} \mathbf{S}; \quad \mu_B = \frac{q\hbar}{2m_e} \\ \mathbf{M}_I = \frac{g_p\mu_n}{\hbar} \mathbf{I}; \quad \mu_n = -\frac{q\hbar}{2M_p} \end{cases} \Rightarrow$ temos

$$\mathcal{A} = -\frac{2\mu_0}{3} \frac{q}{m_e} \frac{g_p(-q)}{2M_p} \langle n=1; \ell=0; m_L=0 | \delta(R) | n=1; \ell=0; m_L=0 \rangle$$

Sabendo que $\langle \mathbf{r} | n=1; \ell=0; m_L=0 \rangle = \psi_{n=1, \ell=0}(r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$, podemos

escrever $\mathcal{A} = -\frac{2\mu_0}{3} \frac{q}{m_e} \frac{g_p(-q)}{2M_p} |\psi_{n=1, \ell=0}(r=0)|^2 = \frac{\mu_0}{3m_e M_p} q^2 g_p \frac{1}{4\pi} \frac{4}{a_0^3}$

Usando que $\begin{cases} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} = e^2; \\ \mu_0\epsilon_0 = \frac{1}{c^2}; \\ a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}; \\ \mu = \frac{m_e M_p}{m_e + M_p} \end{cases} \Rightarrow \mathcal{A} = \frac{4}{3} g_p \frac{e^2}{c^2} \frac{1}{m_e M_p \left(\frac{\hbar^2}{\mu e^2}\right)^3} = \frac{4}{3} g_p \frac{e^8}{c^2 \hbar^6} \frac{\mu^3}{m_e M_p}$

Como $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$, temos $\mathcal{A} = \frac{4}{3} g_p \frac{c^2 \alpha^4}{\hbar^2} \frac{\left(\frac{m_e M_p}{m_e + M_p}\right)^3}{m_e M_p} = \frac{4}{3} g_p \frac{c^2 \alpha^4}{\hbar^2} \frac{m_e^2 M_p^2}{(m_e + M_p)^3} e$

finalmente $\mathcal{A} = \frac{4}{3} g_p \frac{c^2 \alpha^4}{\hbar^2} \frac{m_e^2 M_p^2}{(m_e + M_p)^3} = \frac{4}{3} g_p \frac{m_e c^2 \alpha^4}{\hbar^2} \frac{m_e}{M_p} \left(1 + \frac{m_e}{M_p}\right)^{-3}$

Estrutura hiper-fina (termo de contato) do nível $n=1$ de H.

- As variáveis orbitais foram resolvidas. Sobrou um problema de dois spins $1/2$'s, \mathbf{I} e \mathbf{S} , acoplados por uma interação do tipo: $\mathcal{A}\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}$. Problema muito similar ao já resolvido de spin-órbita.
- Auto-estados e auto-valores do termo de contato.

Para chegar até aqui, usamos a base $\{|S = \frac{1}{2}; I = \frac{1}{2}; m_S; m_I\rangle\}$ de auto-vetores comuns aos operadores $\mathbf{S}^2, \mathbf{I}^2, S_z,$ e I_z .

Podemos agora introduzir o momento angular total $\mathbf{F} = \mathbf{S} + \mathbf{I}$ e usar a base

$\{|S = \frac{1}{2}; I = \frac{1}{2}; F; m_F\rangle\}$ de auto-vetores comuns aos operadores $\mathbf{S}^2, \mathbf{I}^2, \mathbf{F}^2,$ e F_z ,

$$\text{com } \underbrace{|S-I| \leq F \leq S+I}_{\substack{\text{com} \\ \swarrow}} \begin{cases} \mathbf{S}^2 |S = \frac{1}{2}; I = \frac{1}{2}; F; m_F\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 |S = \frac{1}{2}; I = \frac{1}{2}; F; m_F\rangle; \\ \mathbf{I}^2 |S = \frac{1}{2}; I = \frac{1}{2}; F; m_F\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 |S = \frac{1}{2}; I = \frac{1}{2}; F; m_F\rangle; \\ \mathbf{F}^2 |S = \frac{1}{2}; I = \frac{1}{2}; F; m_F\rangle = F(F+1)\hbar^2 |S = \frac{1}{2}; I = \frac{1}{2}; F; m_F\rangle; \\ F_z |S = \frac{1}{2}; I = \frac{1}{2}; F; m_F\rangle = m_F\hbar |S = \frac{1}{2}; I = \frac{1}{2}; F; m_F\rangle. \end{cases}$$

Neste caso, os valores possíveis de F são 0 e 1.

- Note que se $\ell \neq 0$, teríamos $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I} = \mathbf{L} + \mathbf{S} + \mathbf{I}$
- A forma do acoplamento, $\mathcal{A}\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}$, sugere, como no caso spin-órbita, escrever

$$\mathbf{F}^2 = (\mathbf{S} + \mathbf{I})^2 = \mathbf{S}^2 + \mathbf{I}^2 + 2\mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \Rightarrow \mathcal{A}\mathbf{S} \cdot \mathbf{I} = \frac{\mathcal{A}}{2}(\mathbf{F}^2 - \mathbf{I}^2 - \mathbf{S}^2)$$

Diagonal na nova base \leftarrow

Estrutura hiper-fina (termo de contato) do nível $n=1$ de H.

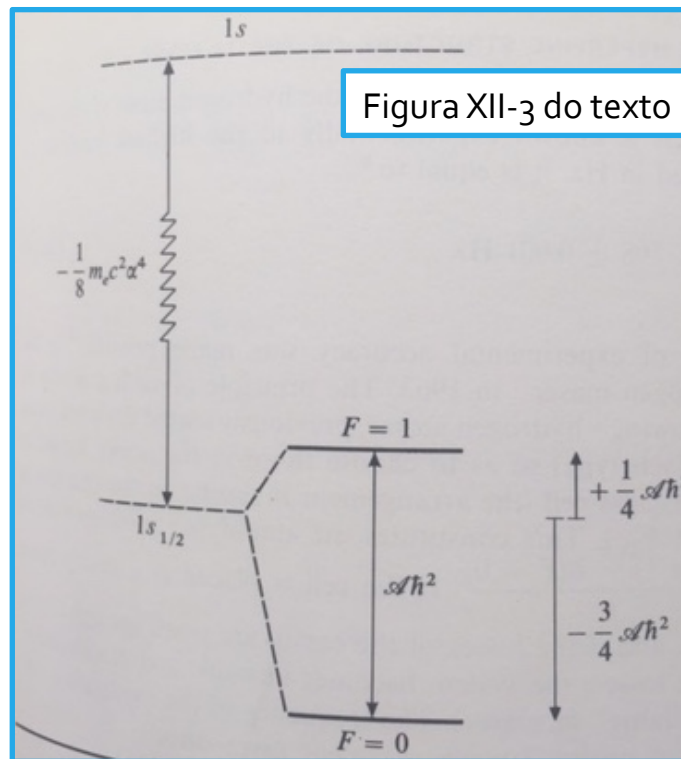
- Assim, temos

$$\mathcal{A}\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}|F; m_F\rangle = \frac{\mathcal{A}}{2}(\mathbf{F}^2 - \mathbf{I}^2 - \mathbf{S}^2)|F; m_F\rangle = \frac{\mathcal{A}\hbar^2}{2}(F(F+1) - \frac{3}{4} - \frac{3}{4})|F; m_F\rangle$$

onde trocamos $|S = \frac{1}{2}; I = \frac{1}{2}; F; m_F\rangle$ por $|F; m_F\rangle$ para simplificar.

$$\text{No caso } \begin{cases} \mathcal{A}\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}|F = 1; m_F\rangle = \frac{\mathcal{A}\hbar^2}{2}(1(1+1) - \frac{3}{4} - \frac{3}{4})|1; m_F\rangle = \frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4}|1; m_F\rangle \\ \mathcal{A}\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}|F = 0; m_F = 0\rangle = \frac{\mathcal{A}\hbar^2}{2}(0(0+1) - \frac{3}{4} - \frac{3}{4})|0; 0\rangle = -\frac{3\mathcal{A}\hbar^2}{4}|0; 0\rangle \end{cases}$$

- A quadri-degenerescência é parcialmente removida.
- Verificável experimentalmente.
- A degenerescência $2F + 1$ é essencial (relacionada com a invariância de rotação do sistema).



Estrutura hiper-fina (termo de contato) do nível $n=2$ de H.

- Resultados extrapoláveis para o caso $\ell \neq 0$. Algo do tipo:

$$\mathcal{A}' \mathbf{J} \cdot \mathbf{I} |F; m_F\rangle = \frac{\mathcal{A}'}{2} (\mathbf{F}^2 - \mathbf{I}^2 - \mathbf{J}^2) |F; m_F\rangle = \frac{\mathcal{A}\hbar^2}{2} (F(F+1) - \frac{3}{4} - J(J+1)) |F; m_F\rangle$$

Como $|J - I| \leq F \leq J + I$, temos

$$\begin{cases} 2s_{1/2} \rightarrow J = 1/2; I = 1/2 \Rightarrow F = 0, 1; \\ 2p_{1/2} \rightarrow J = 1/2; I = 1/2 \Rightarrow F = 0, 1; \\ 2p_{3/2} \rightarrow J = 3/2; I = 1/2 \Rightarrow F = 2, 1. \end{cases}$$

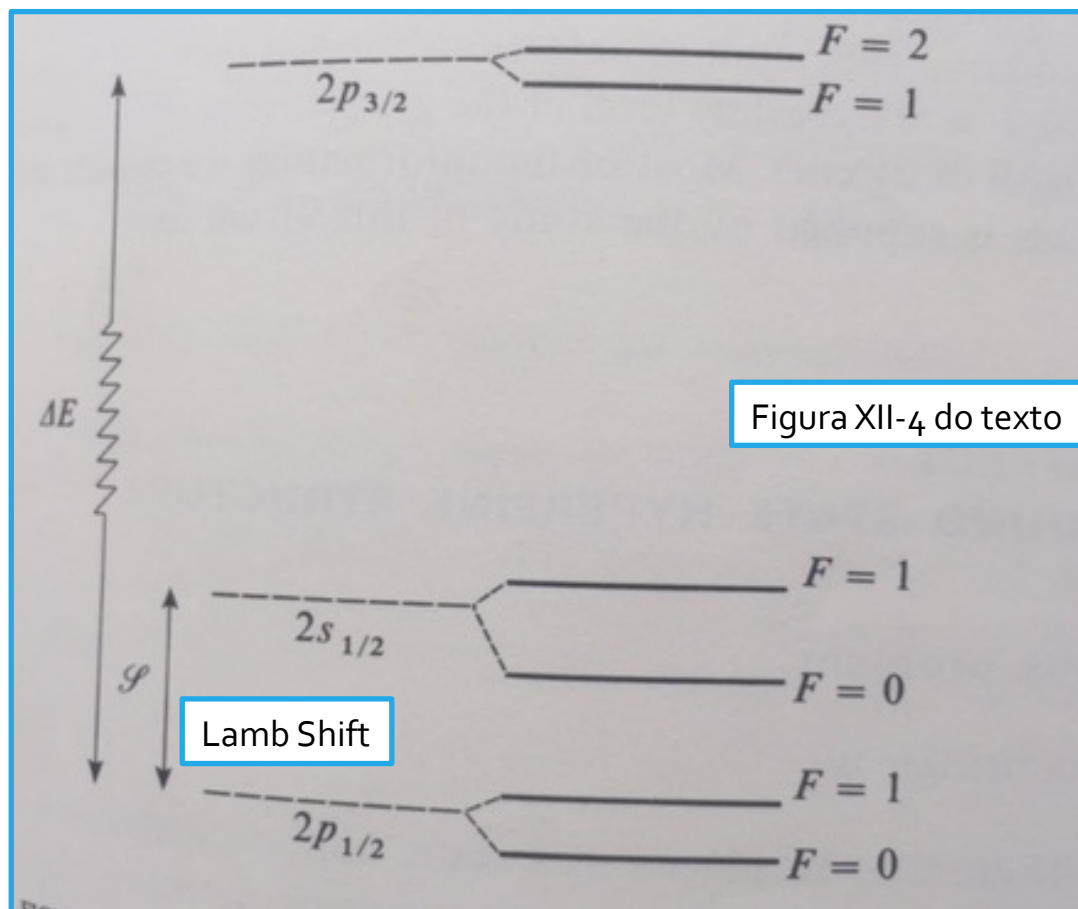


Figura XII-4 do texto

Lamb Shift

Importância da estrutura hiper-fina do nível $n=1$ de H

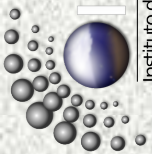
F789

Aula 18

- A estrutura hiper-fina do estado fundamental do átomo de hidrogênio ($1s$) foi, há 55 anos atrás, a quantidade física conhecida experimentalmente com o maior número de algarismos significativos. Expressada em Hz, ela é igual à $\frac{A\hbar}{2\pi} = 1.420.405.751,768 \pm 0,001\text{Hz}$. Esse número é a diferença em energia entre os níveis da estrutura hiper-fina $F=1$ e $F=0$, cuja frequência associada (de um fóton absorvido/emitado na transição) é

$$\nu = \frac{E_{F=1} - E_{F=0}}{h} = \frac{\frac{A\hbar^2}{4} - \left(\frac{-3A\hbar^2}{4}\right)}{h} = \frac{A\hbar^2}{h} = \frac{A\hbar}{2\pi}.$$

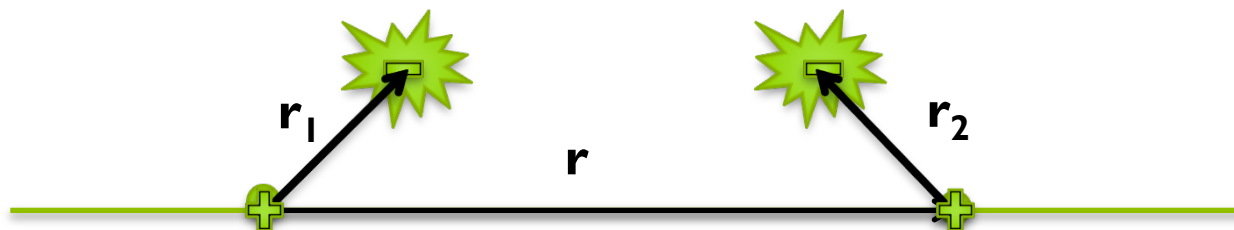
- A precisão foi obtida com um MASER (“**M**icrowave **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation”) de hidrogênio em 1963. A ideia é colocar átomos selecionados (estratégia de Stern-Gerlach) em $F=1$ em uma cavidade. Se colocarmos essa cavidade em um campo com a mesma frequência de transição (condição de ressonância), em condições geométricas especiais (ganhos maiores que as perdas), os átomos oscilam entre os dois estados.
- Tem muito Hidrogênio no espaço interestelar do universo. Podemos detectar a radiação destes átomos quando eles caem espontaneamente de $F=1$ para $F=0$. Essa transição corresponde à um comprimento de onda de 21cm. Muito do que sabemos do universo é baseado nessa linha de transição.



Teoria de Perturbação independente do tempo: aplicações

Interação de Van der Waals

Um interação de longo alcance entre 2 átomos de hidrogênio em seus estados fundamentais. É possível mostrar que a interação é atrativa e vai com $\frac{1}{r^6}$, onde r é distância entre eles. Vamos demonstrar isso com teoria de perturbação.



Escreva a Hamiltoniana H (considere os prótons fixos). Que tal: $H = H_0 + V$,

onde

$$H_0 = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)}_{\text{energia cinética dos elétrons}} - \underbrace{\frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2}}_{\text{atração próton-elétron próximo}}$$

$$V = \underbrace{\frac{e^2}{r}}_{\text{repulsão dos núcleos}} - \underbrace{\frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} - \frac{e^2}{|-\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|}}_{\text{atração elétron longe - núcleo}} + \underbrace{\frac{e^2}{|\mathbf{r}_2 - (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r})|}}_{\text{repulsão entre elétrons}}$$

Teoria de Perturbação: Interação Van der Waals

O estado fundamental de H_0 é dado pelo produto de dois kets iguais (ambos relativos à menor energia do átomo isolado). Isto por que H_0 é a soma de dois átomos que não interagem. Na representação das coordenadas seria:

$$U_0^{(0)} = U_{100}^{(0)}(\mathbf{r}_1)U_{100}^{(0)}(\mathbf{r}_2)$$

Para descobrirmos o comportamento do potencial entre os átomos para r grande, começamos por expandir V em potências de $\frac{r_i}{r}$. Tome, por exemplo:

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} = \frac{1}{\sqrt{r^2 - 2\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}_i + r_i^2}} = \frac{1}{r\sqrt{1 - 2\hat{\mathbf{r}}\cdot\frac{\mathbf{r}_i}{r} + (\frac{r_i}{r})^2}} \text{ e use a expansão de } \frac{1}{\sqrt{1+x}}$$

p/ $x \ll 1$, isto é $\frac{1}{\sqrt{1+x}} \approx 1 - \frac{x}{2} + \frac{3x^2}{8} + \dots$. Feito isso, teremos:

$$\begin{aligned} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} &\approx \frac{1}{r} \left(1 - \frac{1}{2} \left(-2\hat{\mathbf{r}}\cdot\frac{\mathbf{r}_i}{r} + \left(\frac{r_i}{r}\right)^2 \right) + \frac{3}{8} \left(-2\hat{\mathbf{r}}\cdot\frac{\mathbf{r}_i}{r} + \left(\frac{r_i}{r}\right)^2 \right)^2 + \dots \right) \\ &= \frac{1}{r} \left(1 + \frac{\hat{\mathbf{r}}\cdot\mathbf{r}_i}{r} - \frac{1}{2} \left(\frac{\mathbf{r}_i}{r}\right)^2 + \frac{3}{2} \left(\frac{\hat{\mathbf{r}}\cdot\mathbf{r}_i}{r}\right)^2 + \mathcal{O}\left(\left(\frac{r_i}{r}\right)^3\right) \right) \end{aligned}$$

Mostre que se tomássemos apenas os dois primeiros termos da expansão acima, obteríamos $V = 0$, com V dado pela expressão do slide 10.

Teoria de Perturbação: Interação Van der Waals

Aplicando $\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} = \frac{1}{r} \left(1 + \frac{\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r}_i}{r} - \frac{1}{2} \left(\frac{\mathbf{r}_i}{r} \right)^2 + \frac{3}{2} \left(\frac{\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r}_i}{r} \right)^2 + \mathcal{O} \left(\left(\frac{r_i}{r} \right)^3 \right) \right)$

para os 3 casos em $V = \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} - \frac{e^2}{|-\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_2 - (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r})|}$,

temos: $V = -\frac{e^2}{r} \left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\mathbf{r}_1}{r} \right)^2 + \frac{3}{2} \left(\frac{\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r}_1}{r} \right)^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\mathbf{r}_2}{r} \right)^2 + \frac{3}{2} \left(\frac{\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r}_2}{r} \right)^2 + \right.$
 $\left. + \frac{1}{2} \left(\frac{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}{r} \right)^2 - \frac{3}{2} \left(\frac{\hat{\mathbf{r}} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{r} \right)^2 \right)$ e, após notar que só os termos

cruzados dos dois últimos termos contribuem, obtemos:

$$V = -\frac{e^2}{r} \left(-\frac{1}{2} \left(\frac{2\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2}{r^2} \right) + \frac{3}{2} \left(\frac{2(\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r}_1)(\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r}_2)}{r^2} \right) \right). \text{ Escolha } \hat{\mathbf{r}} = \hat{\mathbf{z}} \text{ e}$$

finalmente obtenha $V = \frac{e^2}{r^3} (x_1 x_2 + y_1 y_2 + z_1 z_2 - 3z_1 z_2)$, ou melhor

$V = \frac{e^2}{r^3} (x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2) + \mathcal{O} \left(\frac{1}{r^4} \right)$ interação entre dois dipolos - ver Jackson p.141.

Estamos prontos para aplicar teoria de perturbação

Teoria de Perturbação: Interação Van der Waals

Acontece que quando vamos fazer as contas em 1ª ordem, temos que

É um parâmetro

$$V(r) = E^{(1)}(r) = \langle U_{100}^{(0)}(\mathbf{r}_1)U_{100}^{(0)}(\mathbf{r}_2) | V | U_{100}^{(0)}(\mathbf{r}_1)U_{100}^{(0)}(\mathbf{r}_2) \rangle = 0,$$

pois

$$\left\{ \begin{array}{l} V(r) \text{ é obtida com integrações independentes em } \mathbf{r}_1 \text{ e } \mathbf{r}_2; \\ V = \frac{e^2}{r^3} (x_1x_2 + y_1y_2 - 2z_1z_2) \text{ é uma função ímpar em } \mathbf{r}_1 \text{ e em } \mathbf{r}_2; \\ U_{100}^{(0)}(\mathbf{r}_1) \text{ é uma função par em } \mathbf{r}_1; \\ U_{100}^{(0)}(\mathbf{r}_2) \text{ é uma função par em } \mathbf{r}_2. \end{array} \right.$$

Contribuição de 2ª ordem fornece:

$$V(r) = E^{(2)} = \frac{e^4}{r^6} \sum_{k \neq 0} \frac{|\langle k^{(0)} | (x_1x_2 + y_1y_2 - 2z_1z_2) | 0^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

Uma interação que varia com $\frac{1}{r^6}$ e é atrativa, pois $E_0^{(0)} - E_k^{(0)}$ é sempre negativa.