

Teoria de Perturbação independente do tempo: aplicações

Átomos do tipo Hidrogênio: Estrutura fina e o Efeito Zeeman

O átomo tipo Hidrogênio tem Z prótons, mas um único elétron. A Hamiltoniana

$$\text{é dada por: } H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} \implies \text{solução: } H_0|n; \ell m\rangle = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0 n^2} |n; \ell m\rangle; \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$$

(1) Correção relativística para a Energia Cinética

O termo $\frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ é de fato o primeiro termo da energia cinética relativisticamente

$$\text{correta, } K = \sqrt{\mathbf{p}^2 c^2 + m_e^2 c^4} - m_e c^2 = m_e c^2 \sqrt{1 + \frac{\mathbf{p}^2}{m_e^2 c^2}} - m_e c^2 =$$

$$m_e c^2 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\mathbf{p}^2}{m_e^2 c^2} - \frac{1}{8} \left(\frac{\mathbf{p}^2}{m_e^2 c^2} \right)^2 \right) - m_e c^2 \approx \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3 c^2}$$

$$\sqrt{1+x} = 1 + \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8} \dots$$

V (perturbação)

Vimos em Mecânica Quântica I que a degenerescência g deste tipo de átomo é

$$n^2 \begin{cases} n = 1 \rightarrow 1s, \Rightarrow g = 1 \\ n = 2 \rightarrow 2s, 2p \Rightarrow g = 4 \\ n = 3 \rightarrow 3s, 3p, 3d \Rightarrow g = 9 \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \end{cases}$$

Se comuta com \mathbf{p}^2 comuta com \mathbf{p}^4

$[\mathbf{L}, V] = 0$ (pois $[\mathbf{p}^2, \mathbf{L}] = 0$) $\therefore V$ é diagonal

Correção relativística do termo de energia cinética

Em outras palavras, V é rotacionalmente simétrico e isso o torna diagonal na base de H_0 . Desta forma, o deslocamento de energia em primeira ordem é igual

$$\text{ao valor esperado de } V, \text{ isto é } \Delta_{nl}^{(1)} = \langle n; \ell m | V | n; \ell m \rangle = -\langle n; \ell m | \frac{(\mathbf{p}^2)^2}{8m_e^3 c^2} | n; \ell m \rangle$$

onde a simetria rotacional assegura que $\Delta_{nl}^{(1)}$ não pode depender de m . Os autores usam um truque para simplificar as contas. Primeiro escrevem:

$$\frac{(\mathbf{p}^2)^2}{8m_e^3 c^2} = \frac{1}{2m_e c^2} \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} \right)^2 = \frac{1}{2m_e c^2} \left(H_0 + \frac{Ze^2}{r} \right)^2 \text{ e em seguida concluem que}$$

$$\Delta_{nl}^{(1)} = -\frac{1}{2m_e c^2} \left[(E_n^{(0)})^2 + 2E_n^{(0)} \langle n; \ell m | \frac{Ze^2}{r} | n; \ell m \rangle + \langle n; \ell m | \left(\frac{Ze^2}{r} \right)^2 | n; \ell m \rangle \right]$$

$$\text{de } \begin{cases} \langle n; \ell m | \frac{Ze^2}{r} | n; \ell m \rangle = -2E_n^{(0)} \rightarrow \text{teorema do virial} \\ \langle n; \ell m | \left(\frac{Ze^2}{r} \right)^2 | n; \ell m \rangle = \frac{4n}{\ell + \frac{1}{2}} (E_n^{(0)})^2 \rightarrow \text{redefinição da barreira centrífuga} \end{cases}$$

$$\Delta_{nl}^{(1)} = E_n^{(0)} \left[\frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} \left(-\frac{3}{4} + \frac{n}{\ell + \frac{1}{2}} \right) \right] = -\frac{1}{2} m_e c^2 Z^4 \alpha^4 \left[-\frac{3}{4n^4} + \frac{1}{n^3(\ell + \frac{1}{2})} \right]$$

ordem de grandeza: $\frac{\Delta_{nl}^{(1)}}{E_n^{(0)}} \approx Z^2 \alpha^2$ quadrado da constante de estrutura fina.

Usei que $E_n^{(0)} = -\frac{Z^2 m_e c^2 \alpha^2}{2n^2}$; $\alpha = e^2 / \hbar c \approx 1/137$

Teoria de Perturbação independente do tempo: aplicações

Interação spin-órbita e estrutura fina

Aqui estudaremos átomos do tipo sódio (Na) ou potássio (K), com um elétron lá fora e o restante (camadas fechadas internas) formando um potencial de caroço para este elétron, $V_c = e\phi$. Em sistemas como este, a degenerescência do potencial puro colombiano é quebrada em ℓ (por exemplo, $E_{2s} < E_{2p}$, etc.). Consideraremos V_c conhecido e estudaremos o efeito (chamado de estrutura fina) da interação spin-órbita, $\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$, sobre um auto-estado de $H_0 = \mathbf{p}^2/2m + V_c$. Para ter uma visão qualitativa da origem desta interação, lembre que o

potencial V_c , gera um campo elétrico: $\mathbf{E} = -\left(\frac{1}{e}\right)\nabla V_c(\mathbf{r})$ e que carga em movimento gera um campo magnético $\mathbf{B}_{\text{eff}} = -\left(\frac{\mathbf{v}}{c}\right) \times \mathbf{E}$. Como o elétron tem momento de dipolo magnético $\boldsymbol{\mu} = \frac{e\mathbf{S}}{m_e c}$, a interação spin-órbita vem do

acoplamento deste momento de dipolo com o campo \mathbf{B}_{eff} , isto é

$$H_{LS} \stackrel{?}{=} -\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{B}_{\text{eff}} = \boldsymbol{\mu}\cdot\left(\frac{\mathbf{v}}{c} \times \mathbf{E}\right) = \left(\frac{e\mathbf{S}}{m_e c}\right)\cdot\left[\frac{\mathbf{p}}{m_e c} \times \left(\frac{\mathbf{x}}{r}\right) \frac{-1}{e} \frac{dV_c}{dr}\right] = \frac{1}{m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV_c}{dr} (\mathbf{L}\cdot\mathbf{S})$$

De fato, erramos por um fator 2 a mais (a versão relativística conserta, como veremos mais tarde).

Teoria de Perturbação: Interação Spin-órbita

Comece escolhendo a base mais apropriada para a Hamiltoniana não perturba-

da. Duas bases conhecidas de H_0 $\left\{ \begin{array}{l} \text{conjunto 1: de autokets de } \mathbf{L}^2, L_z, \mathbf{S}^2, S_z \\ \text{conjunto 2: de autokets de } \mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, \mathbf{J}^2, J_z \end{array} \right.$

Qualquer dos conjuntos de base faz H_0 diagonal, pois ambos os conjuntos de operadores que definem os kets das bases comutam com H_0 . A perturbação $V = H_{LS}$ não comuta com todos os operadores que definem o conjunto 1 (componentes de operadores de momento angular não comutam entre si).

Entretanto, a perturbação é diagonal na base 2, pois, $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2}{2}$.

Se escolhêssemos a base 1, teríamos mais trabalho, pois V não seria diagonal e teríamos que diagonalizá-lo. O resultado final seria o mesmo.

Para obtermos o deslocamento em energia em primeira ordem, precisamos calcular o valor esperado da perturbação V com os kets do conjunto 2.

Teoria de Perturbação: Interação Spin-órbita

O conjunto 2 de kets (definido pelos operadores, $\mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, \mathbf{J}^2, J_z$) é $\{|\ell, \frac{1}{2}; jm\rangle\}$ que na representação das coordenadas são spinores do tipo:

$$\mathcal{Y}_\ell^{j=\ell\pm\frac{1}{2},m} = \frac{1}{\sqrt{2\ell+1}} \begin{pmatrix} \pm\sqrt{\ell\pm m+\frac{1}{2}} Y_\ell^{m-\frac{1}{2}}(\theta,\varphi) \\ \sqrt{\ell\mp m+\frac{1}{2}} Y_\ell^{m+\frac{1}{2}}(\theta,\varphi) \end{pmatrix} \text{ que são autofunções}$$

de $\mathbf{L}\cdot\mathbf{S} = \frac{1}{2}(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2)$ com autovalores $\frac{\hbar^2}{2}(j(j+1) - \ell(\ell+1) - \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1))$

$$\text{Assim, os valores de } \mathbf{L}\cdot\mathbf{S} \text{ são } \begin{cases} p/ j = \ell + \frac{1}{2} \Rightarrow \frac{\hbar^2 \ell}{2} & \forall \ell \geq 0 \\ p/ j = \ell - \frac{1}{2} \Rightarrow -\frac{(\ell+1)\hbar^2}{2} & \forall \ell > 0 \end{cases}$$

As autofunções são do tipo $\psi_{nlm} = R_{nl}(r)\mathcal{Y}_\ell^{\ell\pm\frac{1}{2},m}(\theta,\varphi)$ e permitem calcular

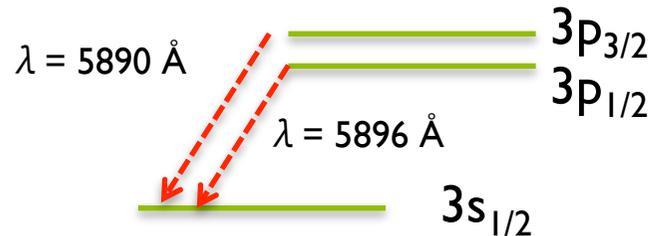
$$\Delta_{nlj} = \langle \psi_{nlm} | H_{LS} | \psi_{nlm} \rangle = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV_c}{dr} \right\rangle_{nl} \langle \mathbf{L}\cdot\mathbf{S} \rangle_{lsm}$$

com $\left\langle \frac{1}{r} \frac{dV_c}{dr} \right\rangle_{nl} \equiv \int_0^\infty R_{nl} \frac{1}{r} \frac{dV_c}{dr} R_{nl} r^2 dr$ e $\langle \mathbf{L}\cdot\mathbf{S} \rangle_{lsm}$ não dependem de m .

Teoria de Perturbação: Interação Spin-órbita

Para ser específico, considere o átomo de Na: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1 \underbrace{(3p)^0}_{\text{vazio}}$

O 3s não é mais degenerado com 3p devido aos 10 elétrons internos. A figura mostra o espectro real



Para apreciarmos a ordem de magnitude entre os níveis separados pelo

acoplamento spin-órbita, tome $Z = 1$ e calcule $\frac{1}{r} \frac{dV_c}{dr} \approx \frac{1}{a_0} \frac{e^2/a_0}{a_0} = \frac{e^2}{a_0^3}$

A diferença entre os níveis $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ é da ordem $\frac{1}{2m_e^2c^2} \frac{3\hbar^2}{2} \frac{e^2}{a_0^3} \approx \frac{e^2}{a_0} \frac{\hbar^2}{m_e^2c^2a_0^2}$

Isto é $\left(\frac{1}{137}\right)^2 \frac{e^2}{a_0}$ considerando que $\frac{e^2}{m_e c^2} : \frac{\hbar}{m_e c} : a_0 :: 1 : 137 : (137)^2$

onde $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$ e $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$

$$\frac{\left(\frac{\hbar}{m_e c}\right)^2}{a_0^2} = \frac{137^2}{137^4}$$

raio clássico do elétron comprimento de onda Compton raio de Bohr

Teoria de Perturbação independente do tempo: aplicações

Efeito Zeeman

Átomo do tipo Hidrogênio em um campo magnético uniforme. Construa \mathbf{A} , tal que $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ de um campo homogêneo na direção $\hat{\mathbf{z}}$. Que tal

$\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r} = -\frac{1}{2}(By\hat{\mathbf{x}} - Bx\hat{\mathbf{y}})$? Verifique, calculando $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$, isto é

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} = \hat{\mathbf{x}}\left(\frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z}\right) + \hat{\mathbf{y}}\left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x}\right) + \hat{\mathbf{z}}\left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y}\right) = B\hat{\mathbf{z}}$$

A Hamiltoniana é obtida pela substituição de $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - \frac{e\mathbf{A}}{c}$ em H_0 . Assim

$$\text{temos } H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + V_c(r) \rightarrow H = \underbrace{\frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + V_c(r)}_{H_0} - \frac{e}{2m_e c}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + \frac{eA^2}{2m_e c^2}$$

$$\begin{aligned} \text{Mas } \langle \mathbf{x}' | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}) | \rangle &= \frac{\hbar}{i} \nabla' \cdot [\mathbf{A}(\mathbf{x}') \langle \mathbf{x}' | \rangle] = \mathbf{A}(\mathbf{x}') \cdot \frac{\hbar}{i} \nabla' \langle \mathbf{x}' | \rangle + \langle \mathbf{x}' | \rangle \frac{\hbar}{i} \nabla' \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}') = \\ &= \langle \mathbf{x}' | \mathbf{A}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{p} | \rangle + \langle \mathbf{x}' | \rangle \frac{\hbar}{i} \nabla' \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}') \text{ ou seja } \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \text{ se } \nabla' \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}') = 0. \end{aligned}$$

É o caso do problema em questão, pois $\nabla' \cdot (-\frac{1}{2}(By\hat{\mathbf{x}} - Bx\hat{\mathbf{y}})) = 0$.

Assim, $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} = \frac{1}{2}B(xp_y - yp_x) = \frac{1}{2}BL_z$. Tb temos $A^2 = \frac{1}{2}|\mathbf{B}|^2(x^2 + y^2)$

$$\therefore H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + V_c(r) - \frac{e}{2m_e c}BL_z + \frac{e^2}{8m_e c^2}|\mathbf{B}|^2(x^2 + y^2)$$

Teoria de Perturbação: Efeito Zeeman

Falta ainda a interação do momento magnético do elétron com o campo \mathbf{B} , dada por: $-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\frac{e}{m_e c} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} = -\frac{e}{m_e c} |\mathbf{B}| S_z$. Assim nosso problema se

reduz à:

$$\begin{cases} H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + V_c(r) \\ V = H_B = -\frac{e}{2m_e c} |\mathbf{B}| (L_z + 2S_z) + \frac{e^2}{8m_e c^2} |\mathbf{B}|^2 (x^2 + y^2) \end{cases}$$

Como a escolha da intensidade de \mathbf{B} permite ao efeito Zeeman competir com a interação spin-órbita, é melhor escrever um:

novo problema

$$\begin{cases} H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + V_c(r) \\ V = H_B + H_{LS} \text{ com } H_{LS} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV_c}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \end{cases}$$

Qual base de H_0

$$\begin{cases} \text{conj. 1: de autokets de } \mathbf{L}^2, L_z, \mathbf{S}^2, S_z \\ \text{conj. 2: de autokets de } \mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, \mathbf{J}^2, J_z \end{cases} \quad \text{é + apropriada?}$$

Que tal a escolha?

$$\begin{cases} \text{Se } H_B \gg H_{LS} \rightarrow \{|\ell s; m_\ell m_s\rangle\} \\ \text{Se } H_{LS} \gg H_B \rightarrow \{|\ell s; j m\rangle\} \end{cases}$$

Teoria de Perturbação: Efeito Zeeman + Efeito Spin-Órbita

Começamos estudando o caso $H_{LS} \gg H_B$. Para simplificar não consideraremos

o termo quadrático $\frac{e^2}{8m_e c^2} |\mathbf{B}|^2 (x^2 + y^2)$ que não é importante para átomos com → Problema 5.18 da lista

um único elétron. Com isso, o deslocamento de energia em primeira ordem é

$$\text{dado por } -\frac{e}{2m_e c} |\mathbf{B}| \langle (L_z + 2S_z) \rangle_{j=\ell \pm \frac{1}{2}, m} = -\frac{e}{2m_e c} |\mathbf{B}| \langle (J_z + S_z) \rangle_{j=\ell \pm \frac{1}{2}, m}$$

O termo $\langle J_z \rangle_{j=\ell \pm \frac{1}{2}, m} = m\hbar$ já quebra a degenerescência e o termo $\langle S_z \rangle_{j=\ell \pm \frac{1}{2}, m}$

pode ser calculado, se lembrarmos que

Note que $J_z + S_z$ não acopla m e m' de um mesmo j .

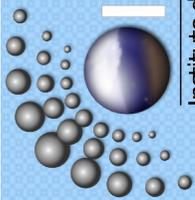
$$|j = \ell \pm \frac{1}{2}, m\rangle = \pm \sqrt{\frac{\ell \pm m + \frac{1}{2}}{2\ell + 1}} |m_\ell = m - \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2}\rangle + \\ + \sqrt{\frac{\ell \mp m + \frac{1}{2}}{2\ell + 1}} |m_\ell = m + \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle$$

Álgebra simples nos leva à:

$$\langle j = \ell \pm \frac{1}{2}, m | S_z | j = \ell \pm \frac{1}{2}, m \rangle = \frac{\hbar}{2} \left(\frac{\ell \pm m + \frac{1}{2}}{2\ell + 1} \right) - \frac{\hbar}{2} \left(\frac{\ell \mp m + \frac{1}{2}}{2\ell + 1} \right)^2 = \pm \frac{m\hbar}{2\ell + 1}$$

$$\text{Assim, } \Delta E_B = -\frac{e}{2m_e c} |\mathbf{B}| \left(m\hbar \pm \frac{m\hbar}{2\ell + 1} \right) = -\frac{e|\mathbf{B}|\hbar m}{2m_e c} \left(1 \pm \frac{1}{2\ell + 1} \right)$$

O campo magnético quebra a degenerescência para todos os m 's



Teoria de Perturbação: Efeito Zeeman + Efeito Spin-Órbita

O resultado anterior poderia ter sido obtido pelo teorema de projeção. Se V_q é componente de um operador vetor \mathbf{V} , então

$$\langle \alpha', jm' | V_q | \alpha, jm \rangle = \frac{\langle \alpha, jm | \mathbf{J} \cdot \mathbf{V} | \alpha, jm \rangle}{\hbar^2 j(j+1)} \langle jm' | J_q | jm \rangle$$

Tomando $\mathbf{V} = \mathbf{S}$, temos:

$$\langle n, j = \ell \pm \frac{1}{2} m' | S_z | n, j = \ell \pm \frac{1}{2} m \rangle = \frac{\langle \mathbf{J} \cdot \mathbf{S} \rangle_{j=\ell \pm \frac{1}{2}, m}}{\hbar^2 j(j+1)} \langle jm | J_z | jm \rangle$$

mas $\mathbf{J} \cdot \mathbf{S}$ pode ser obtido, considerando:

$$\mathbf{J} = \mathbf{S} + \mathbf{L} \therefore \mathbf{J} - \mathbf{S} = \mathbf{L} \therefore \mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2 - 2\mathbf{J} \cdot \mathbf{S} = \mathbf{L}^2 \Rightarrow \mathbf{J} \cdot \mathbf{S} = \frac{\mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2 - \mathbf{L}^2}{2}. \text{ Assim,}$$

considerando que $\langle jm | J_z | jm \rangle = m\hbar$, temos

$$\begin{aligned} \langle S_z \rangle_{j=\ell \pm \frac{1}{2} m} &= \frac{m}{2\hbar j(j+1)} \langle \mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2 - \mathbf{L}^2 \rangle_{j=\ell \pm \frac{1}{2}} = \\ &= m\hbar \left(\frac{(\ell \pm \frac{1}{2})(\ell \pm \frac{1}{2} + 1) + \frac{3}{4} - \ell(\ell + 1)}{2(\ell \pm \frac{1}{2})(\ell \pm \frac{1}{2} + 1)} \right) = \pm \frac{m\hbar}{2\ell + 1} \end{aligned}$$

conforme obtivemos anteriormente.

Teoria de Perturbação: Efeito Zeeman + Efeito Spin-Órbita

Suponha agora $H_B \gg H_{LS}$. Neste caso a base 1 é a mais indicada para $H_0 + H_B$, pois ela diagonaliza esta Hamiltoniana. Nessa base, temos

$$\langle H_B \rangle_{m_\ell m_s} = -\frac{e|\mathbf{B}|\hbar}{2m_e c} (m_\ell + 2m_s). \text{ Lembre que para um dado par } (\ell, s),$$

a degenerescência é $(2\ell + 1)(2s + 1) \xrightarrow{s=\frac{1}{2}} 2(2\ell + 1)$.

H_B remove esta degenerescência de forma que sobram apenas os estados com $m_\ell + 2m_s = \text{cte}$. Se tomarmos $m_s = \frac{1}{2}$, para quais M , vale $m_\ell + 1 = M - 1 \rightarrow M = m_\ell + 2$. Assim o estado $|m_\ell, \frac{1}{2}\rangle$ tem a mesma energia que o estado $|m_\ell + 2, -\frac{1}{2}\rangle$.

A perturbação $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = L_z S_z + \frac{1}{2}(L_+ S_- + L_- S_+)$ não pode conectá-los, pois m_ℓ e $m_\ell + 2$ diferem de 2 e L_\pm mudam m_ℓ de 1.

A perturbação spin-órbita em primeira ordem é simplesmente do tipo: valor médio de $\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle_{m_\ell m_s} = \langle L_z S_z + \frac{1}{2}(L_+ S_- + L_- S_+) \rangle_{m_\ell m_s} = \hbar^2 m_\ell m_s$.

Ou seja,

$$\langle H_{LS} \rangle_{m_\ell m_s} = \frac{\hbar^2 m_\ell m_s}{2m_e c^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV_c}{dr} \right\rangle$$

Teoria de Perturbação: Efeito Zeeman + Efeito Spin-Órbita

RESUMO

<i>Interação Dominante</i>	<i>Quase bom</i>	<i>Não bom</i>	<i>Sempre bom</i>
H_{LS} (B fraco)	\mathbf{J}^2 (ou L.S)	L_z e S_z	$\mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, J_z$
H_B (B forte)	L_z, S_z	\mathbf{J}^2 (ou L.S)	$\mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, J_z$

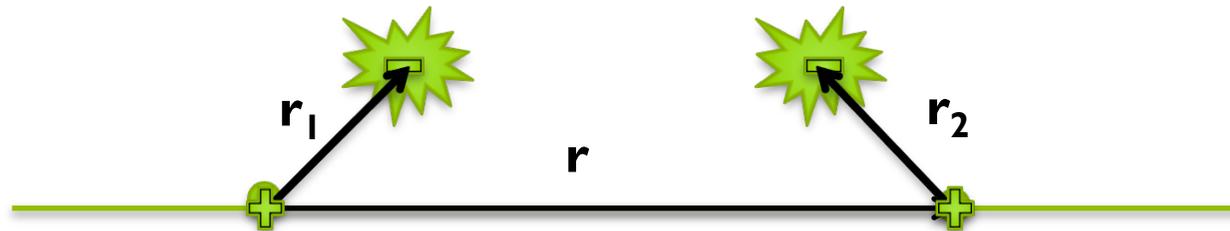
O que é **B** fraco, o que é **B** forte? Compare $\frac{e\hbar|\mathbf{B}|}{2m_e c}$ com $\left(\frac{1}{137}\right)^2 \frac{e^2}{a_0}$

Se $\left\{ \begin{array}{l} \text{muito maior} \rightarrow \mathbf{B} \text{ forte} \\ \text{muito menor} \rightarrow \mathbf{B} \text{ fraco} \end{array} \right.$

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 13.

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: $V = -\frac{e^2}{r} \left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\mathbf{r}_1}{r} \right)^2 + \frac{3}{2} \left(\frac{\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r}_1}{r} \right)^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\mathbf{r}_2}{r} \right)^2 + \frac{3}{2} \left(\frac{\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r}_2}{r} \right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}{r} \right)^2 - \frac{3}{2} \left(\frac{\hat{\mathbf{r}} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{r} \right)^2 \right)$ 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 1^a 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

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

Contribuição de 2^a 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.