

Partículas Idênticas: Átomo de Hélio

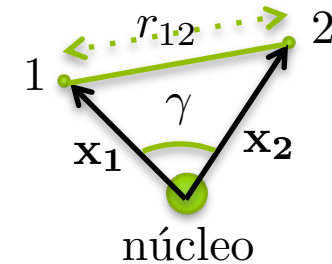
Estudar o átomo de Hélio é gratificante por diversas razões:

- É relativamente simples e possui partículas idênticas com efeitos relevantes.
- Embora simples, não tem solução analítica: bom território para a teoria de perturbação e método variacional.

A Hamiltoniana básica do problema é dada por

$$H = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{2e^2}{r_{12}}$$

onde $r_1 = |\mathbf{x}_1|$; $r_2 = |\mathbf{x}_2|$; $r_{12} = |\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|$, conforme a figura.



A Hamiltoniana não depende de spin e portanto comuta com \mathbf{S}^2 e S_z . Assim, o estado de spin é singlete ou tripleto. Uma boa aproximação para a parte espacial, onde um elétron está no estado fundamental e o outro em um estado excitado é dada por: $\phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{100}(\mathbf{x}_1)\psi_{nlm}(\mathbf{x}_2) \pm \psi_{100}(\mathbf{x}_2)\psi_{nlm}(\mathbf{x}_1)]$, onde o sinal + corresponde ao singlete e o - ao tripleto.

Porque chamei essa forma de ϕ de aproximação? Porque solução exata tipo produto é só para Hamiltonianas separáveis. A do átomo de Hélio não é separável devido ao último termo (interação entre elétrons). Ou seja, qualquer que sejam as funções ψ_{100} e ψ_{nlm} , não temos a solução exata do problema. Temos a chamada aproximação Hartree-Fock do problema.

→ na melhor das hipóteses

Partículas Idênticas: Átomo de Hélio

Vamos estudar um caso especial: o estado fundamental do átomo de hélio. Aqui a configuração é caracterizada por $(1s)^2$. Isto é, ambos os elétrons se encontram em $n = 1$, $\ell = 0$. A função de onda de um hidrogenóide, $Z = 2$, isto é, de um elétron no campo de dois prótons é facilmente obtida (troque $Z = 1$ por $Z = 2$ na solução do átomo de hidrogênio). No estado fundamental, ela é dada por:

$$\psi_{1,0,0}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \text{ com } Z = 2 \text{ e } E_n = \frac{-Z^2 e^2}{2n^2 a_0} \text{ com } n = 1$$

Ao ignorar o termo de repulsão Coulombiana, o estado fundamental $(1s)^2$ do átomo de Hélio fica o produto simetrizado da solução espacial de cada átomo independente (o $\psi_{1,0,0}(\mathbf{x})$ acima), vezes χ anti-simetrizado (singleto), isto é:

$$\psi_{1,0,0}(\mathbf{x}_1) \psi_{1,0,0}(\mathbf{x}_2) \chi_{\text{singleto}} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 e^{-Z(r_1+r_2)/a_0} \chi_{\text{singleto}} \text{ com } Z = 2$$

Esta função de onda não perturbada (pela repulsão entre os elétrons) fornece

a energia, $E = 2 \times \frac{-2^2 e^2}{2a_0} = 8 \times (-13,606 \text{ eV}) = -108,8 \text{ eV}$ (30% maior que o

valor experimental, $E_{\text{exp}} = -78,8 \text{ eV}$).

Este raciocínio, explorando a aproximação de partículas independentes, gera a notação espectroscópica usual $1s, 2s, 2p, \text{etc}$, para átomos com muitos elétrons (como se fossem hidrogenóides). Como melhorar a aproximação?

Partículas Idênticas: Átomo de Hélio

Um bom começo para melhorar nossa aproximação do estado fundamental do átomo de Hélio, é usar teoria de perturbação de primeira ordem

$$\text{com } \begin{cases} H_0 = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} \\ V = +\frac{e^2}{r_{12}} \\ \psi = \psi_{1,0,0}(\mathbf{x}_1)\psi_{1,0,0}(\mathbf{x}_2)\chi_{\text{singlete}} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{2}{a_0}\right)^3 e^{-2(r_1+r_2)/a_0} \chi_{\text{singlete}} \end{cases}$$

Para isso, basta calcular

$$\Delta_{(1s)^2}^{(1)} = \langle \psi | V | \psi \rangle = \left\langle +\frac{e^2}{r_{12}} \right\rangle_{(1s)^2} = \int \int \frac{2^6}{\pi^2 a_0^6} e^{-4(r_1+r_2)/a_0} \frac{e^2}{r_{12}} d^3x_1 d^3x_2,$$

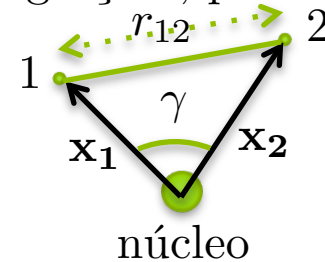
onde usamos que $\chi_{\text{singlete}}^\dagger \chi_{\text{singlete}} = 1$. Para fazer as integrações, primeiro lembre que (ver figura ao lado):

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \gamma}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{r_{<}^\ell}{r_{>^{\ell+1}}} P_\ell(\cos \gamma)$$

onde $r_{<}$ ($r_{>}$) é o menor (maior) entre r_1 e r_2 e γ é o ângulo entre \mathbf{x}_1 e \mathbf{x}_2 .

O curso de física matemática ensina que:

$$P_\ell(\cos \gamma) = \frac{4\pi}{2\ell + 1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_\ell^{m*}(\theta_1, \phi_1) Y_\ell^m(\theta_2, \phi_2) \rightarrow \text{mostre!}$$



Partículas Idênticas: Átomo de Hélio

Com isso as integrações angulares de d^3x_1 e d^3x_2 ficam simples (no integrando só $P_\ell(\cos \gamma)$ depende de $\theta_1, \phi_1, \theta_2$ e ϕ_2). Basta usar que

$$\int Y_\ell^m(\theta_i, \phi_i) d\Omega_i = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} (4\pi) \delta_{\ell 0} \delta_{m 0}.$$

A integração radial também é simples, mas envolve álgebra tediosa. Mostre que é possível deixá-la na forma:

$$\int_0^\infty \left[\int_0^{r_1} \frac{1}{r_1} e^{-(2Z/a_0)(r_1+r_2)} r_2^2 dr_2 + \int_{r_1}^\infty \frac{1}{r_2} e^{-(2Z/a_0)(r_1+r_2)} r_2^2 dr_2 \right] r_1^2 dr_1 = \frac{5a_0^5}{128Z^5}$$

Combinando tudo, temos $\Delta_{(1s^2)}^{(1)} = \left(\frac{Z^6 e^6}{\pi^2 a_0^6} \right) (4\pi)^2 \frac{5a_0^5}{128Z^5} = \frac{5}{2} \left(\frac{e^2}{2a_0} \right)$.

Para finalmente obter em teoria de perturbação de 1ª ordem:

$$E_{TP} = E_{(1s^2)}^{(0)} + \Delta_{(1s^2)}^{(1)} = \left(-8 + \frac{5}{2} \right) \left(\frac{e^2}{2a_0} \right) \approx -74,8 \text{ eV} \quad (E_{\text{exp}} = -78,8 \text{ eV}).$$

Já está bom, mas dá para melhorar. Que tal usar o método variacional com a

função tentativa: $\langle \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 | \tilde{0} \rangle = \frac{Z_{\text{ef}}^3}{\pi a_0^3} e^{-Z_{\text{ef}}(r_1+r_2)/a_0}$ e Z_{ef} como parâmetro

variacional?

Partículas Idênticas: Átomo de Hélio

Com essa função tentativa o valor médio de H fica:

$$\bar{H} = \frac{\langle \tilde{0} | H | \tilde{0} \rangle}{\langle \tilde{0} | \tilde{0} \rangle} = \langle \tilde{0} | H | \tilde{0} \rangle = \left\langle \tilde{0} \left| \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} \right| \tilde{0} \right\rangle - \left\langle \tilde{0} \left| \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{Ze^2}{r_2} \right| \tilde{0} \right\rangle + \left\langle \tilde{0} \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \tilde{0} \right\rangle$$

$$\langle \tilde{0} | \tilde{0} \rangle = 1 \quad \forall \quad Z_{\text{ef}}$$

Faça as integrais e obtenha

$$\bar{H} = \left(2 \frac{Z_{\text{ef}}^2}{2} - 2ZZ_{\text{ef}} + \frac{5}{8}Z_{\text{ef}} \right) \left(\frac{e^2}{a_0} \right).$$

O método variacional diz que devemos escolher o Z_{ef} que minimiza \bar{H} .

Para isso, basta procurar por Z_{ef} , tal que $\frac{\partial \bar{H}}{\partial Z_{\text{ef}}} = 0 \Rightarrow Z_{\text{ef}} = 2 - \frac{5}{16} = 1,6875$.

Devolvendo isso em \bar{H} , obtemos $E_{\text{var}} = -77,5 \text{ eV}$ ($E_{\text{exp}} = -78,8 \text{ eV}$).

Algumas Observações

- $Z_{\text{ef}} < Z \rightarrow$ efeito de blindagem do núcleo pelo outro elétron.
- No limite Hartree-Fock (melhor solução do tipo produto anti-simetrizado), teríamos $E_{HF} = -77,9 \text{ eV}$.
- Bases mais flexíveis, com combinações de produtos, ou usando funções do tipo $f(r_{12})$, etc., dão $E_{\text{exato}} \sim E_{\text{exp}} = -78,8 \text{ eV}$.

No próximo slide, referência para outras aproximações.

Partículas Idênticas: Átomo de Hélio

Pag. 291, de "Quantum Chemistry", Donald McQuarrie,
University Science Book, 1st edition (1983).

TABLE 8-2
Ground-State Energies of the Helium Atom^a

Method	Energy/au	Ionization energy/au
<i>Perturbation calculations</i>		
Complete neglect of the inter-electronic repulsion term	-4.00	2.00
First-order perturbation theory	-2.75	0.75
Second-order perturbation theory	-2.91	0.91
Thirteenth-order perturbation theory ^b	-2.90372433	0.904
<i>Variational calculations</i>		
(1s) ² with $\zeta = 1.6875$	-2.8477	0.848
(ns) ² with $\zeta = 1.61162$ $n = 0.995$	-2.8542	0.854
Hartree-Fock ^c	-2.8617	0.862
Hylleras, ^d 10 parameters	-2.90363	0.904
Kinoshita, ^e 39 parameters	-2.9037225	0.904
Pekeris, ^f 1078 parameters	-2.903724375	0.904

1au=27,212 eV

^a These are nonrelativistic, fixed-nucleus-approximation energies. Corrections for nuclear motion and relativistic corrections can be estimated to be about 10^{-4} au. The experimental result for the energy is -2.9033 au.

^b C. W. Scheer and R. E. Knight, Rev. Mod. Phys. 35, 426 (1963).

^c C. C. J. Roothaan, L. M. Sachs, and A. W. Weiss, Rev. Mod. Phys. 32, 186 (1960).

^d E. A. Hylleras, Z. Physik 54, 347 (1929).

^e T. Kinoshita, Phys. Rev. 105, 1490 (1957).

^f C. L. Pekeris, Phys. Rev. 115, 1216 (1959).

Partículas Idênticas: estados excitados do átomo de Hélio

Agora, vamos ilustrar os efeitos quânticos decorrentes da identidade dos elétrons em estados eletrônicos excitados do átomo de hélio. Na linguagem de partículas independentes, consideraremos apenas o caso $(1s)(n\ell)$. Lembre que n é o número quântico principal e $s \rightarrow \ell = 0$; $p \rightarrow \ell = 1$, etc.

Em analogia com que fizemos para o estado fundamental, podemos escrever a energia deste estado como $E = E_{100} + E_{n\ell m} + \Delta E$. Em teoria de pertur-

bação de primeira ordem, temos $\Delta E = \left\langle \frac{e^2}{r_{12}} \right\rangle = I \pm J$, $\left\{ \begin{array}{l} + \rightarrow \text{singlete} \\ - \rightarrow \text{triplete} \end{array} \right.$

I e J são integrais direta e de troca, respectivamente. Isto é:

$$I = \int d^3x_1 \int d^3x_2 |\psi_{100}(\mathbf{x}_1)|^2 |\psi_{n\ell m}(\mathbf{x}_2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}}, \text{ com analogia clássica, reflete}$$

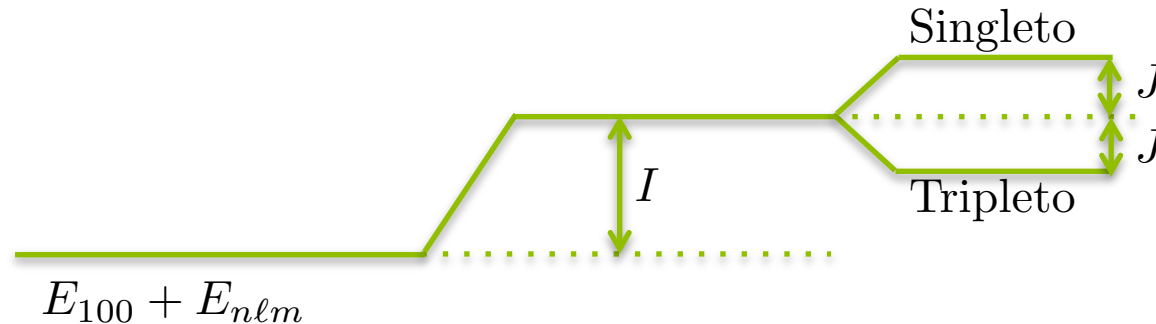
a interação entre duas densidades de carga $\rightarrow \int d^3x_1 \int d^3x_2 \rho_1(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \rho_2(\mathbf{x}_2)$

$$J = \int d^3x_1 \int d^3x_2 \psi_{100}(\mathbf{x}_1) \psi_{n\ell m}(\mathbf{x}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_{100}^*(\mathbf{x}_2) \psi_{n\ell m}^*(\mathbf{x}_1) \text{ é de natureza quântica.}$$

I é claramente positiva. É possível mostrar que J também é positiva.

Partículas Idênticas: estados excitados do átomo de Hélio

Com I e J maiores que zero, podemos representar graficamente a energia do estado excitado, conforme figura abaixo.

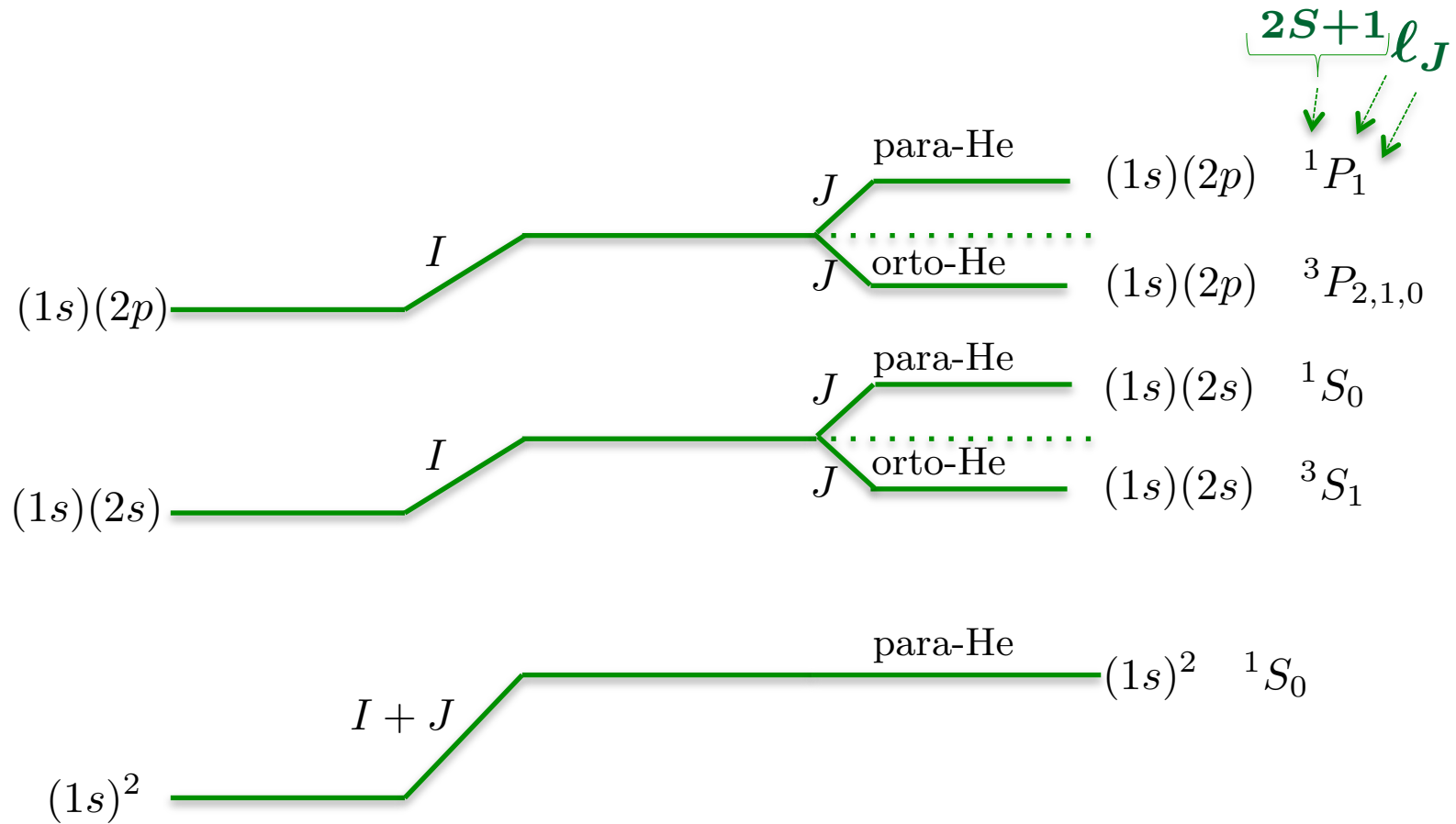


A Interpretação física é a seguinte:

- A energia de partículas independentes sobe de I (fica menos negativa) quando levamos em consideração a repulsão direta entre os elétrons.
- Sem a repulsão eletrônica, tripletos e singletos seriam degenerados.

No caso singleto, devido a simetria par na troca espacial de elétrons, (densidade eletrônica $\neq 0$ para $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$), os elétrons ficam mais próximos que no caso tripleto (anti-simétrica na troca espacial - densidade eletrônica = 0 para $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$). Assim, o termo de repulsão eletrônica tem efeito maior para elétrons mais próximos do que para elétrons mais separados. Por esta razão o tripleto tem energia mais negativa que o singleto.

Partículas Idênticas: estados excitados do átomo de Hélio



Aqui, poderíamos dizer, reside a origem do ferromagnetismo - fruto do alinhamento dos spins atômicos a ponto de seus efeitos se estenderem a distâncias macroscópicas.

Partículas Idênticas: estados excitados do átomo de Hélio

Mostre que a parte espacial das seguintes funções tem a forma esperada do slide 1 (simétrica na troca para singlete e antissimétrica para tripleto):

Para construir o determinante

1o. critério: ordem crescente de energia
2o. critério: primeiro alfa, depois beta

$$a) \Psi_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = 2^{-1/2} \begin{vmatrix} \phi_{1s}(\mathbf{x}_1)\alpha(1) & \phi_{1s}(\mathbf{x}_1)\beta(1) \\ \phi_{1s}(\mathbf{x}_2)\alpha(2) & \phi_{1s}(\mathbf{x}_2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$b) \Psi_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{\begin{vmatrix} \phi_{1s}(\mathbf{x}_1)\alpha(1) & \phi_{2s}(\mathbf{x}_1)\beta(1) \\ \phi_{1s}(\mathbf{x}_2)\alpha(2) & \phi_{2s}(\mathbf{x}_2)\beta(2) \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} \phi_{1s}(\mathbf{x}_1)\beta(1) & \phi_{2s}(\mathbf{x}_1)\alpha(1) \\ \phi_{1s}(\mathbf{x}_2)\beta(2) & \phi_{2s}(\mathbf{x}_2)\alpha(2) \end{vmatrix}}{2}$$

$$c) \Psi_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = 2^{-1/2} \begin{vmatrix} \phi_{1s}(\mathbf{x}_1)\alpha(1) & \phi_{2s}(\mathbf{x}_1)\alpha(1) \\ \phi_{1s}(\mathbf{x}_2)\alpha(2) & \phi_{2s}(\mathbf{x}_2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

$$d) \Psi_3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = 2^{-1/2} \begin{vmatrix} \phi_{1s}(\mathbf{x}_1)\beta(1) & \phi_{2s}(\mathbf{x}_1)\beta(1) \\ \phi_{1s}(\mathbf{x}_2)\beta(2) & \phi_{2s}(\mathbf{x}_2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$e) \Psi_4(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{\begin{vmatrix} \phi_{1s}(\mathbf{x}_1)\alpha(1) & \phi_{2s}(\mathbf{x}_1)\beta(1) \\ \phi_{1s}(\mathbf{x}_2)\alpha(2) & \phi_{2s}(\mathbf{x}_2)\beta(2) \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \phi_{1s}(\mathbf{x}_1)\beta(1) & \phi_{2s}(\mathbf{x}_1)\alpha(1) \\ \phi_{1s}(\mathbf{x}_2)\beta(2) & \phi_{2s}(\mathbf{x}_2)\alpha(2) \end{vmatrix}}{2}$$

Partículas Idênticas: estados excitados do átomo de Hélio

Considerem conhecidas as integrais:

$$\int d^3x_1 \psi_i^*(\mathbf{x}_1) \left(\frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} - \frac{2e^2}{r_1} \right) \psi_j(\mathbf{x}_1) \equiv h_{ij}$$

$$\int d^3x_1 \int d^3x_2 |\psi_i(\mathbf{x}_1)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} |\psi_j(\mathbf{x}_2)|^2 \equiv \langle ij|ij \rangle = J_{ij}$$

$$\int d^3x_1 \int d^3x_2 \psi_i^*(\mathbf{x}_1) \psi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_j(\mathbf{x}_1) \psi_i(\mathbf{x}_2) \equiv \langle ij|ji \rangle = K_{ij}$$

Calcule em função de h_{ij} , J_{ij} e K_{ij} :

a) $E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$

b) $\Delta_1 = \langle \Psi_1 | H | \Psi_1 \rangle - E_0$

c) $\Delta_2 = \langle \Psi_2 | H | \Psi_2 \rangle - E_0$

d) $\Delta_3 = \langle \Psi_3 | H | \Psi_3 \rangle - E_0$

e) $\Delta_4 = \langle \Psi_4 | H | \Psi_4 \rangle - E_0$

Mostre que isso está consistente com a figura do slide 8

Partículas Idênticas: estados de muitas partículas

O formalismo pode ser estendido para sistemas com mais partículas. Para isso, basta generalizar que

$$P_{ij}|k'\rangle|k''\rangle\dots|k^i\rangle|k^{i+1}\rangle\dots|k^j\rangle\dots = |k'\rangle|k''\rangle\dots|k^j\rangle|k^{i+1}\rangle\dots|k^i\rangle\dots$$

Obviamente, continuamos a ter $P_{ij}^2 = 1$ e conseqüentemente os autovalores possíveis de P_{ij} são, novamente, ± 1 .

É importante notar, entretanto, que, em geral, $[P_{ij}, P_{kl}] \neq 0$. Para ver isso,

considere 3 partículas:
$$\begin{cases} P_{23}P_{12}|k'\rangle|k''\rangle|k'''\rangle = P_{23}|k''\rangle|k'\rangle|k'''\rangle = |k''\rangle|k'''\rangle|k'\rangle \\ P_{12}P_{23}|k'\rangle|k''\rangle|k'''\rangle = P_{12}|k'\rangle|k'''\rangle|k''\rangle = |k'''\rangle|k'\rangle|k''\rangle \end{cases}$$

É uma boa idéia explorar melhor o sistema de 3 partículas. Supondo que as partículas estejam em 3 estados individuais distintos, $|k'\rangle$, $|k''\rangle$ e $|k'''\rangle$, de quantas formas podemos construir o estado do sistema? Que tal $3! = 6$?

São 6 kets linearmente independentes
$$\begin{cases} (a)|k'\rangle|k''\rangle|k'''\rangle; (b)|k''\rangle|k'\rangle|k'''\rangle; \\ (c)|k''\rangle|k'''\rangle|k'\rangle; (d)|k'''\rangle|k''\rangle|k'\rangle \\ (e)|k'''\rangle|k'\rangle|k''\rangle; (f)|k'\rangle|k'''\rangle|k''\rangle \end{cases}$$

Combinaremos estes estados para obter estados simétricos e anti-simétricos mediante $\forall P_{ij}$.

Partículas Idênticas: estados de muitas partículas

Por construção, mediante $\forall P_{ij}$, encontramos um simétrico e um anti-simétrico.

$$|k'k''k'''\rangle_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{6}} \left(|k'\rangle|k''\rangle|k'''\rangle \pm |k''\rangle|k'\rangle|k'''\rangle + |k''\rangle|k'''\rangle|k'\rangle \pm |k'''\rangle|k''\rangle|k'\rangle + |k'''\rangle|k'\rangle|k''\rangle \pm |k'\rangle|k'''\rangle|k''\rangle \right)$$

Outros 4 estados, sem simetria definida para $\forall P_{ij}$, poderiam ser construídos.

É possível construir um operador que causa “rotação entre etiquetas”. Para 3 partículas, ele é $P_d = P_{12}P_{23}$ (direita) e $P_e = P_{12}P_{13}$ (esquerda). Note

$$\text{que } \begin{cases} P_d |k'\rangle|k''\rangle|k'''\rangle = P_{12}P_{23} |k'\rangle|k''\rangle|k'''\rangle = P_{12} |k'\rangle|k'''\rangle|k''\rangle = |k'''\rangle|k'\rangle|k''\rangle \\ P_e |k'\rangle|k''\rangle|k'''\rangle = P_{12}P_{13} |k'\rangle|k''\rangle|k'''\rangle = P_{12} |k'''\rangle|k''\rangle|k'\rangle = |k''\rangle|k'''\rangle|k'\rangle \end{cases}$$

Se duas partículas ocupam o mesmo estado individual de partícula, não é possível construir um estado totalmente anti-simétrico. Entretanto, ainda é possível construir um estado totalmente simétrico. Por exemplo, $k''' = k'$

A aplicação direta da fórmula acima daria a normalização incorreta, isto é:

$$|k'k''k'\rangle_+ = \frac{2}{\sqrt{6}} \left(|k'\rangle|k''\rangle|k'\rangle + |k''\rangle|k'\rangle|k'\rangle + |k'\rangle|k'\rangle|k''\rangle \right). \text{ Mostre que é } \frac{1}{\sqrt{3}}.$$

Para um caso geral de N partículas, com N_1 em $k^{(1)}$, N_2 em $k^{(2)}$, ..., N_n

$$\text{em } k^{(n)}, \text{ é } \sqrt{\frac{N_1!N_2!\dots N_n!}{N!}}$$