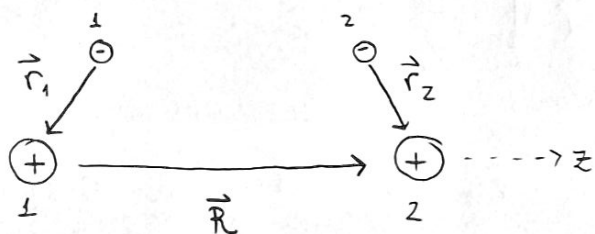


Lista 9 - MECÂNICA QUÂNTICA I

Ama Foguel

① Forças de Van der Waals entre 2 átomos neutros são causadas pelas interações entre mom. de dipolo induzidos. Vamos avaliar o caso de 2 átomos de H no estado fund. $10>$.

(a) Os prótons dos 2 H se encontram a uma distância $R \gg a_0 = \text{raio de Bohr}$



$\vec{d}_i = q \vec{r}_i$ mom. dipolo elétrico do átomo i

Mostre que, classicamente, a energia de interação dos dois dipolos é:

$$\begin{aligned} W &= \frac{e^2}{R^3} [\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 - 3(\vec{r}_1 \cdot \hat{R})(\vec{r}_2 \cdot \hat{R})] \\ &= \frac{e^2}{R^3} [x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2] \end{aligned} \quad (1)$$

~ x ~ x ~ x ~ x ~ x ~ x ~ x ~ x ~ x ~ x ~ x ~ x ~ x ~

Relembrando... [usaremos $\epsilon_0 = \frac{1}{4\pi} \Rightarrow 4\pi\epsilon_0 = 1$]

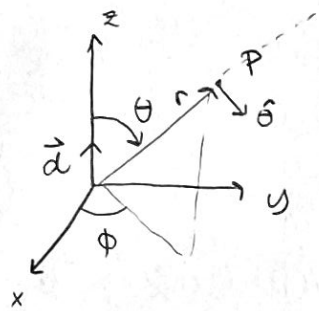
Potencial de um dipolo é:

$$V_{\text{dip}}^i(\vec{r}) = \frac{\vec{d}_i \cdot \hat{r}}{r^2} \quad (2)$$

Campo elétrico devido a um dipolo

$$\vec{E}_{\text{dip}}^i(\vec{r}) = \frac{1}{r^3} [3(\vec{d}_i \cdot \hat{r}) \hat{r} - \vec{d}_i] \quad (3)$$

Nota. para obter o campo basta usar $\vec{E} = -\vec{\nabla}V$



$$E_r = -\frac{\partial V}{\partial r} = \frac{2d \cos \theta}{r^3}$$

$$E_\theta = -\frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial \theta} = \frac{d \sin \theta}{r^3}$$

$$E_\phi = 0$$

$$\vec{E}_{dip}(r, \theta) = \frac{d}{r^3} (2 \cos \theta \hat{r} + \sin \theta \hat{\theta})$$

$$\vec{d} = (\vec{d} \cdot \hat{r}) \hat{r} + (\vec{d} \cdot \hat{\theta}) \hat{\theta} = d \cos \theta \hat{r} - d \sin \theta \hat{\theta}$$

$$\Rightarrow \vec{E}_{dip}(\vec{r}) = \frac{1}{r^3} [2(\vec{d} \cdot \hat{r}) \hat{r} - \vec{d} + (\vec{d} \cdot \hat{r}) \hat{r}]$$

$$= \frac{1}{r^3} [3(\vec{d} \cdot \hat{r}) \hat{r} - \vec{d}] //$$

Voltando... A energia de um dipolo $\vec{d}$ em um campo $\vec{E}$ é dada por

$$U_i = -\vec{d}_i \cdot \vec{E} \quad (4)$$

Logo, o dipolo do átomo 2, que está "imerso" no campo do dipolo 1 $\vec{E}_{dip}^1$ possui energia

$$U_2 = -\vec{d}_2 \cdot \vec{E}_{dip}^1(\vec{R})$$

considerando o próton 1 na origem do sistema

Mas

$$U_2 = U_1 = -\vec{d}_1 \cdot \vec{E}_{dip}^2(\vec{R}) \equiv W \quad \text{energia de interação de dois dipolos separados por distância } \vec{R}$$

$$\Rightarrow W = -q \vec{r}_2 \cdot \frac{1}{R^3} [3(q \vec{r}_1 \cdot \hat{R}) \hat{R} - q \vec{r}_1]$$

$$= q^2 \frac{1}{R^3} [\vec{r}_2 \cdot \vec{r}_1 - 3(\vec{r}_2 \cdot \hat{R})(\vec{r}_1 \cdot \hat{R})]$$

$$\text{como } q = -e \Rightarrow q^2 = e^2$$

mas $\hat{R} = \hat{Z}$, logo:

$$W = \frac{e^2}{R^3} [x_1 x_2 + y_1 y_2 + z_1 z_2 - 3 z_2 z_1]$$

$$= \frac{e^z}{R^3} [x, x_2 + y, y_2 - 2z, z_2]$$

(b) Para obter a expressão quântica de H , utilizamos o princípio de correspondência substituindo $x_i \rightarrow \hat{x}_i$ op.

$$W = \frac{e^2}{R^3} [x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2] \quad (5)$$

Mostre que o autovalor esperado de L é nulo em 1^{a} ordem de teor. de pert., i.e., que

$$\langle 0_1 0_2 | W | 0_1 0_2 \rangle = 0 \quad (6)$$

$\sim \times \cup \times \sim \times \sim \times \sim \times \sim \times \sim \times$

Not again

$$|0_i\rangle = |m=1 \quad \ell=0 \quad m_\ell=0\rangle_i = |100\rangle_i$$

$$|0_1 0_2\rangle = |100\rangle_1 \otimes |100\rangle_2$$

Two go

$$\langle 0_1 0_2 | W | 0_1 0_2 \rangle = \frac{e^2}{R^3} \left\{ \langle 100 |_1 \otimes \langle 100 |_2 (x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2 z_1 z_2) \right.$$

$$\left. \times |100\rangle_1 \otimes |100\rangle_2 \right\}$$

Note que esse estado tem paridade bem definida ($e=0$, implica que são estados puros).

Entretanto, os operadores X_i, Y_i, Z_i são ímpares

$$X_i, Y_i, Z_i \xrightarrow[\vec{r} \rightarrow -\vec{r}]{P} -X_i, -Y_i, -Z_i$$

Logo, todos aqueles elementos de matriz não são zero.

Por exemplo:

$$\langle 0, 0_2 | X_1 X_2 | 0, 0_2 \rangle = \langle 100 |_1 \otimes \langle 100 |_2 (X_1, X_2) | 100 \rangle_1 \otimes | 100 \rangle_2$$

$$= \underbrace{\langle 100 |_1 X_1 | 100 \rangle_1}_{\text{par}} \otimes \langle 100 |_2 X_2 | 100 \rangle_2 = 0$$

$$= \int |\psi_{100}(r)|^2 x \, d\vec{r} = 0$$

$\downarrow$
par

$\downarrow$
ímpar

Logo $\langle 0, 0_2 | W | 0, 0_2 \rangle = 0$

(c) Em segunda ordem, se $|\alpha\rangle$ representa um estado excitado ou um estado do contínuo de energia E_α

$$E_2 = \sum_{\alpha_1, \alpha_2} \frac{|\langle \alpha_1, \alpha_2 | W | 0, 0_2 \rangle|^2}{-2R_\infty - E_{\alpha_1} - E_{\alpha_2}} \quad (7)$$

R_∞ = cte de Rydberg

Para obter uma ordem de grandeza de E_2 ignoramos E_{α_1} e E_{α_2} no denominador. Deduzimos que

$$E_2 \sim -6 \frac{e^2}{R} \left(\frac{a_0}{R} \right)^5 \quad (8)$$

Mostre que a estimativa precedente não é válida
 $\propto R \gtrsim \hbar c / R_\infty$. Para distâncias $R \gg \frac{\hbar c}{R_\infty}$, mostre que
 a força $\propto$ comporta $\sim R^{-7}$.

$$\sim \times \sim \times \sim \times \sim \times \sim \times \sim \times \sim \times \sim \times$$

$$R_\infty \rightarrow \text{dimensão de energia} \Rightarrow \hbar c R_\infty = 1 \text{ Ry} \approx 13.6 \text{ eV}$$

A estimativa não é válida para grandes distâncias pois
 o cálculo usado é não relativístico $\rightarrow$ a força de van der
 Waals é devido a 'auto-Interação' do mom. de dip de
 um átomo com o campo elétrico gerado pelo outro
 átomo a uma distância R , porém foram negligenciados
 efeitos do tempo de propagação finito das interações EM.

Quando o tempo necessário para o sinal viajar de um
 átomo a outro $\Delta T_1 \sim R$ se torna $\gtrsim$ que o tempo
 característico $\Delta T_2 \sim \frac{1}{E_{10} - E_2}$ associado com a evolução
 do átomo, então a fórmula $\sim R^{-6}$ deixa de valer