

Introdução à Física Atômica e Molecular (4300315)

Professor: Sylvio Canuto

1º semestre de 2021

Aulas:

2ª feira: 21h00 – 22h40

4ª feira: 19h00 – 20h40

Local: <https://zoom.us/j/198853668>

Senha: 449916

O Átomo de Hélio

- Tratamento Perturbativo (continuação)
- O método variacional
- Efeito de blindagem
- O problema de muitos corpos.

Átomo de He

Tratamento perturbativo

$$E^{(0)} = -13.6 \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \cdot Z^2 \quad \text{eV}$$

$$E^{(0)} = -27.21 + Z^2 \quad \text{em eV}$$

Unidades atômicas $e = \hbar = m = 1$ $[E] = 10a$
 $= 1 \hbar = 27.21 \text{ eV}$

Em unidades atômicas

$$E^{(0)} = -Z^2$$

$$E^{(1)} = \langle \psi^{(0)} | V | \psi^{(0)} \rangle = \frac{5}{8} Z$$

$$E^{(2)} = -0.1577 \quad (\text{negativa})$$

Vega Rev. Mod. Phys. 35, 436 (1963)

A energia exata

A energia de ionização medida experimentalmente é

$$I = 24.56 \text{ eV} = 24.6 \text{ eV}$$

então

$$I = E(\text{He}^+) - E(\text{He})$$

Dai

$$E(\text{He}) = E(\text{He}^+) - I$$

$$= -54.4 - 24.6$$

$$E(\text{He}^+) = 4 \times E(\text{H})$$

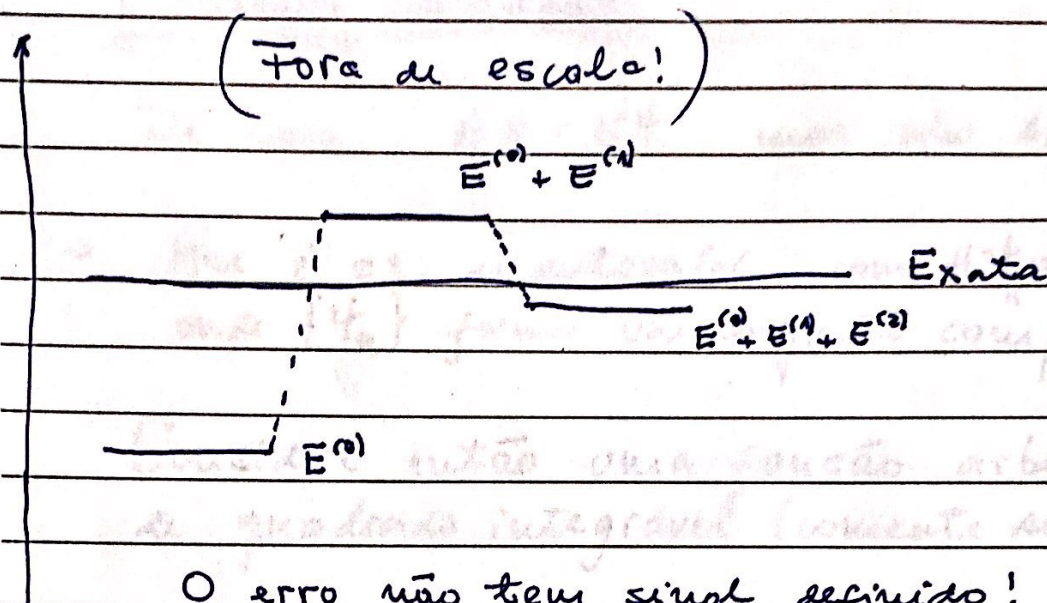
$$\boxed{E(\text{He}) = -79 \text{ eV}}$$

Note que $E^{(0)} = -108.8 \text{ eV}$

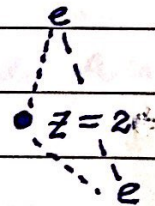
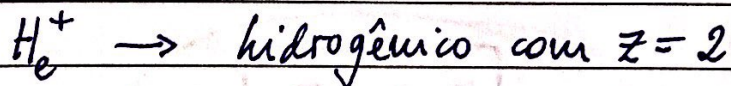
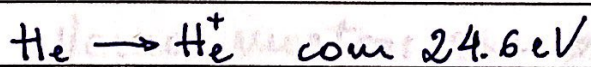
$$E^{(1)} = +34.0 \text{ eV} \quad \downarrow \quad E^{(0)} + E^{(1)} = -74.8 \text{ eV}$$

$$E^{(2)} = -4.3 \text{ eV} \quad \downarrow \quad E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = -79.1$$

$$E^{(3)} = +0.12$$



Note também que para ionizar o primeiro elétron custa 24.6 eV e, portanto para ionizar o segundo custa 54.4 eV



ee interação é repulsiva.

O Método Variacional

De novo $H\psi = E\psi$ mas não sabemos resolver

→ Mas é eq. de autovalor com $H\psi_n = E_n\psi_n$
onde $\{\psi_n\}$ forma um conjunto completo.

Considere então uma função arbitrária Φ
de quadrado integrável (comente sobre isso)

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = 1.$$

A energia satisfaz $E = \langle \psi | H | \psi \rangle$;
quanto vale $E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle$?

Vamos mostrar que para o estado fundamental
 E_0 vale que

$$E_0 \leq E$$

Demonstração: Considere $\Phi = \sum_n c_n \psi_n$

1) normalização

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = \sum_{n,m} c_n^* c_m \langle \psi_n | \psi_m \rangle = \sum_{n,m} c_n^* c_m \delta_{nm} = 1$$

$$\Rightarrow \sum_n |c_n|^2 = 1$$

2) a energia

$$E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle = \sum_{n,m} c_n^* c_m \langle \psi_n | H | \psi_m \rangle$$

$$= \sum_{n,m} c_n^* c_m E_m \underbrace{\langle \psi_n | \psi_m \rangle}_{\delta_{nm}}$$

Portanto

$$E = \sum_n |C_n|^2 E_n$$

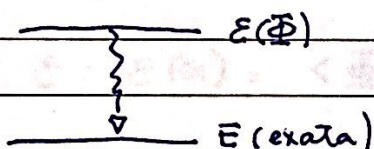
$$\{E_n\} = E_0, E_1, E_2, \dots$$

estado fundamental, ou seja a energia mais baixa

Se substituirmos todas as E_n por E_0 obtemos

$$E \geq E_0 \sum_n |C_n|^2 = E_0 \text{ pois } \sum_n |C_n|^2 = 1$$

$$\text{Então } \boxed{E \equiv E(\Phi) = \langle \Phi | H | \Phi \rangle \geq E_0}$$



Sugestão: minimizar $E(\Phi)$ para se aproximar o mais possível de E_{ex} .

A) Princípio Variacional: $E(\Phi) \geq E_0$ (Teorema)

B) Método Variacional: minimizar $E(\Phi)$

Exemplo trivial: Hidrogênio (pois conhecemos exatamente)

Estado fundamental ($e = \hbar = m = 1$; $1 \text{ u.a.} = 1 \hbar = 27.21 \text{ eV}$)

$$E_0 = -1/2 \hbar$$

$$\psi_{1s} = 2 \alpha^{3/2} e^{-\alpha r} \cdot \chi_{00}$$

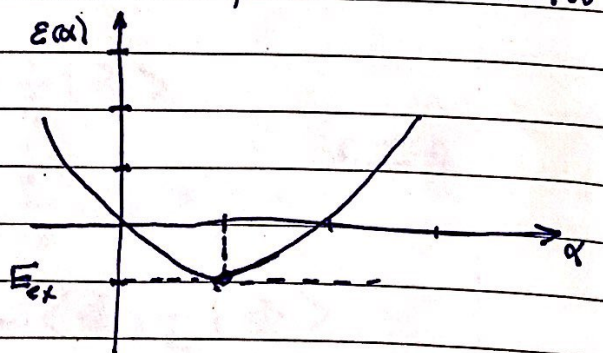
Considere $\Phi = \Phi(\alpha)$

$$\Rightarrow E = E(\alpha)$$

$$= \langle \Phi(\alpha) | T + V | \Phi(\alpha) \rangle$$

$$\boxed{E = \frac{1}{2} \alpha^2 - \alpha}$$

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = 0 \Rightarrow \boxed{\alpha_0 = 1} \Rightarrow E(\alpha_0) = -1/2$$



Solução Variacional para o átomo de He (estado fundamental)

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

$$Z=2, \quad e=\hbar=m=1$$

Vamos assumir o produto de duas funções hidrogênicas mas tratar com um parâmetro

$$\Phi = \frac{1}{\pi} \alpha^3 e^{-\alpha r_1} \cdot e^{-\alpha r_2} \quad \text{normalizada e } \alpha \text{ é o parâmetro variacional}$$

Se $\alpha=2$ teríamos o caso não perturbado simplr. Vamos deixar α livre e otimizá-lo

$$E = E(\alpha) = \langle \Phi | H | \Phi \rangle, \quad H = H_1 + H_2 + V$$

$$\text{Como } \nabla_1^2 \Phi = \left[\frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{2}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \right] \Phi$$

$$= \left[\alpha^2 + \frac{2}{r_1} (-\alpha) \right] \Phi$$

e equivalente para coordenada r_2

Então

$$E(\Phi) = -\frac{1}{2}\alpha^2 + \frac{2\alpha}{2} \langle \Phi | \frac{1}{r_1} | \Phi \rangle$$

$$- \frac{1}{2}\alpha^2 + \frac{2\alpha}{2} \langle \Phi | \frac{1}{r_2} | \Phi \rangle \quad r_1 \leftrightarrow r_2$$

$$- 2 \langle \Phi | \frac{1}{r_1} | \Phi \rangle - 2 \langle \Phi | \frac{1}{r_2} | \Phi \rangle$$

$$+ \langle \Phi | \frac{1}{r_{12}} | \Phi \rangle$$

$$E(\Phi) = -\alpha^2 + 2\alpha \langle \Phi | \frac{1}{r_1} | \Phi \rangle$$

$$- 4 \langle \Phi | \frac{1}{r_1} | \Phi \rangle$$

$$+ \underbrace{\langle \Phi | \frac{1}{r_{12}} | \Phi \rangle}$$

po' calculamos no caso perturbativo

$$= \frac{5\alpha}{8}$$

$$\langle \Phi | \frac{1}{r_1} | \Phi \rangle = \frac{4}{100} = 2 e^{-\alpha r} \alpha^{3/2} \frac{1}{100}$$

então ~~é~~ como

$$\langle \varphi_1 \varphi_2 | \frac{1}{r_1} | \varphi_1 \varphi_2 \rangle = \langle \varphi_1 | \frac{1}{r_1} | \varphi_1 \rangle \underbrace{\langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle}_1 = \langle \varphi_1 | \frac{1}{r_1} | \varphi_1 \rangle$$

$$\langle \Phi | \frac{1}{r_1} | \Phi \rangle = 4\alpha^3 \int e^{-2\alpha r} r dr = 4\alpha^3 \frac{1}{(2\alpha)^2} = \alpha$$

$$= \alpha \quad (\text{lembre do ex. trivial 2 pags atrás})$$

Dai

$$E(\Phi) = E(\alpha) = -\alpha^2 + 2\alpha^2 - 4\alpha + \frac{5\alpha}{8} = \alpha^2 - \frac{27}{8}\alpha$$

$$E(\alpha) = \alpha^2 - \frac{27}{8}\alpha$$

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = 2\alpha - \frac{27}{8} = 0 \Rightarrow \boxed{\alpha_{\text{opt}} = \frac{27}{16}}$$

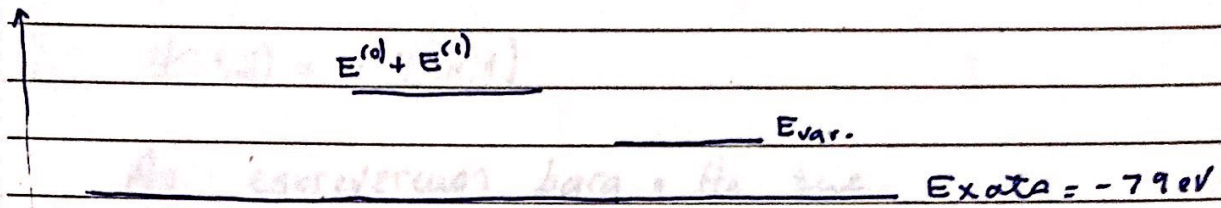
Substituindo em $E(\alpha) = \alpha^2 - \frac{27}{8}\alpha$

vem $E(\alpha_{\text{opt}}) = -2.83 \text{ h}$

ou

$$\boxed{E = -77.1 \text{ eV}}$$

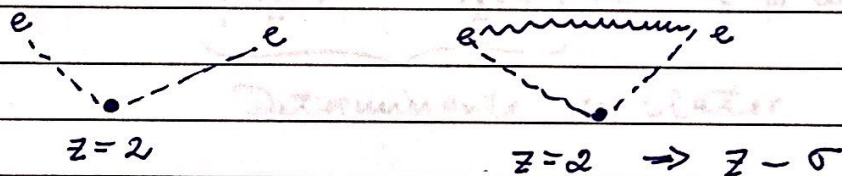
(Fora de escola!)



$$\begin{aligned}
 E^{(0)} &< E_{\text{ex}} \\
 E^{(0)} + E^{(1)} &> E_{\text{ex}} \\
 E_{\text{var}} &> E_{\text{ex}}
 \end{aligned}$$

E_{var} dá um resultado melhor que $E^{(0)} + E^{(1)}$ e sempre $\geq E_{\text{exata}}$.

Possível interpretação



σ é uma blindagem e vale $5/16$

$$z=2 \longrightarrow \alpha = z_{\text{ef}} = 27/16$$

Sempre mantida a forma

$$\psi(1,2) = \psi(1) \cdot \psi(2)$$

ou

$$\Phi(1,2) = \psi(1) \cdot \psi(2)$$

A função de onda como um produto.

Os elétrons são indistinguíveis e partículas indistinguíveis satisfazem

$$\boxed{\psi(1,2) = \pm \psi(2,1)} \left\{ \begin{array}{l} \text{simétrica} = \text{bosons} \\ \text{antissimétrica} = \text{fermions} \end{array} \right.$$

Os elétrons são férmions e então

$$\psi(1,2) = -\psi(2,1)$$

Ao escrevermos para o He que

$$\psi(1,2) = \psi_1(1) \cdot \psi_2(2) \quad \text{não observamos a antissimetria.}$$

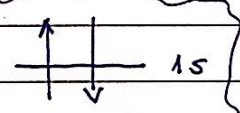
$\Rightarrow$ Falta algo nas considerações!

$$\boxed{\psi(1,2) = \psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_2(1)\psi_1(2)} \quad \text{é antissimétrica.}$$

$$= \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) \end{vmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \leftarrow \text{p/ normalizar.}$$

Determinante de Slater.

Como conciliar com o que estivemos usando?

He  $\Rightarrow \begin{cases} \psi_1 = \varphi_1 \alpha \\ \psi_2 = \varphi_1 \beta \end{cases}$ mesma função espacial $\varphi_1(r)$

Estado Fundamental

então

$$\psi(1,2) = \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(2)\alpha(2) \\ \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$\psi(1,2) = \varphi_1(1) \cdot \varphi_1(2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

Parte espacial
simétrica

Parte de spin
antissimétrica