

# Métodos Aproximativos

(parte 1)

Como fazer “mágica matemática” para resolver analiticamente problemas que “não tem solução” (analítica fechada)...

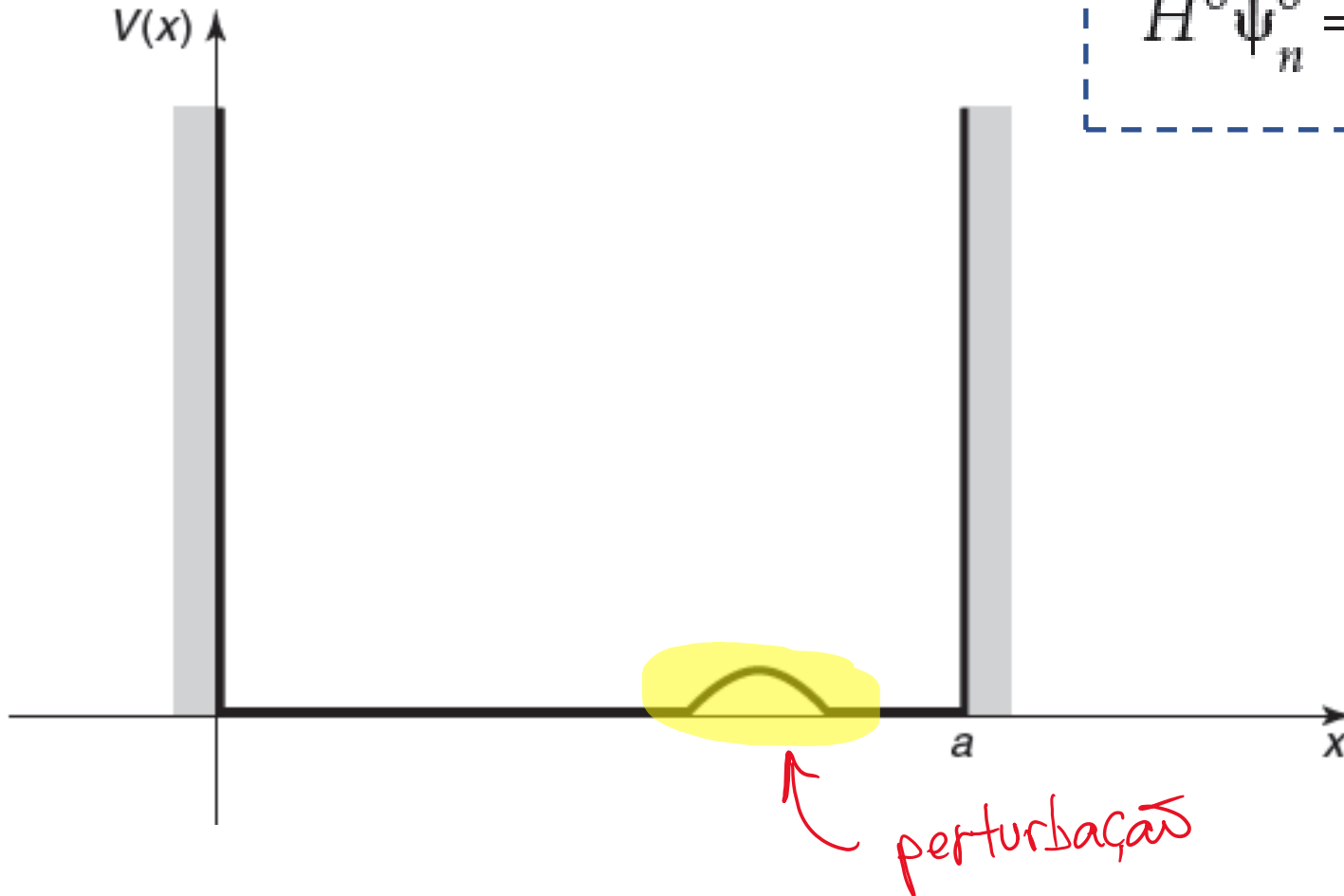
# Teoria de Perturbação Independente do tempo

Deseja-se resolver:

$$H\psi_n = E_n \psi_n$$

Suponha que conhecemos

$$H^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0, \quad \langle \psi_n^0 | \psi_m^0 \rangle = \delta_{nm}$$



# Teoria de Perturbação Independente do tempo

Deseja-se resolver:

$$H\psi_n = E_n \psi_n$$

$$H = H^0 + \lambda H'$$

Suponha que conhecemos

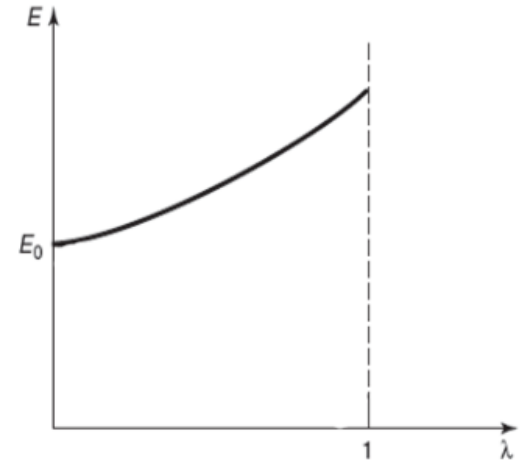
$$H^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0, \quad \langle \psi_n^0 | \psi_m^0 \rangle = \delta_{nm}$$

Escreveremos...

$$\psi_n = \psi_n^0 + \lambda \psi_n^1 + \lambda^2 \psi_n^2 + \dots$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots$$

$$\begin{aligned} (H^0 + \lambda H') [\psi_n^0 + \lambda \psi_n^1 + \lambda^2 \psi_n^2 + \dots] \\ = (E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots) [\psi_n^0 + \lambda \psi_n^1 + \lambda^2 \psi_n^2 + \dots] \end{aligned}$$



$$H^0 \psi_n^0 + \lambda (H^0 \psi_n^1 + H' \psi_n^0) + \lambda^2 (H^0 \psi_n^2 + H' \psi_n^1) + \dots$$

$$= E_n^0 \psi_n^0 + \lambda (E_n^0 \psi_n^1 + E_n^1 \psi_n^0) + \lambda^2 (E_n^0 \psi_n^2 + E_n^1 \psi_n^1 + E_n^2 \psi_n^0) + \dots$$

# Teoria de Perturbação Independente do tempo

$$H^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0$$

$$\begin{aligned} H^0 \psi_n^0 + \lambda (H^0 \psi_n^1 + H' \psi_n^0) + \lambda^2 (H^0 \psi_n^2 + H' \psi_n^1) + \dots \\ = E_n^0 \psi_n^0 + \lambda (E_n^0 \psi_n^1 + E_n^1 \psi_n^0) + \lambda^2 (E_n^0 \psi_n^2 + E_n^1 \psi_n^1 + E_n^2 \psi_n^0) + \dots \end{aligned}$$

Para a **primeira ordem** ( $\lambda^1$ )

$$H^0 \psi_n^1 + H' \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^1 + E_n^1 \psi_n^0.$$

Para a **segunda ordem**  $\lambda^2$ ,

$$H^0 \psi_n^2 + H' \psi_n^1 = E_n^0 \psi_n^2 + E_n^1 \psi_n^1 + E_n^2 \psi_n^0,$$

e assim por diante...

# Teoria de Perturbação não degenerada Independente do tempo

## Correção de primeira ordem

$$\langle \psi_n^0 | \left[ H^0 \psi_n^1 + H' \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^1 + E_n^1 \psi_n^0 \right]$$

*produto - a esquerda ...*

## Correção do autovetor...

$$(H^0 - E_n^0) \psi_n^1 = -(H' - E_n^1) \psi_n^0.$$

Podemos escrever na base das autofunções originais

$$\psi_n^1 = \sum_{m \neq n} c_m^{(n)} \psi_m^0.$$

## Resumo da teoria de 1ª ordem

**correção da energia:**

$$E_n^1 = \langle \psi_n^0 | H' | \psi_n^0 \rangle.$$

**correção do autoestado:**

$$\psi_n^1 = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0.$$

*válido apenas para estados não degenerados.*

# Teoria de Perturbação não degenerada Independente do tempo

## Correção de segunda ordem

$$H^0 \psi_n^2 + H' \psi_n^1 = E_n^0 \psi_n^2 + E_n^1 \psi_n^1 + E_n^2 \psi_n^0$$

Resumo da teoria de 2ª ordem

válido apenas para estados  
não degenerados...

**correção da energia:**

$$E_n^2 = \sum_{m \neq n} \frac{\left| \langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle \right|^2}{E_n^0 - E_m^0}$$

**correção do autoestado:**

$$|\psi_n^{(2)}\rangle = \sum_{p \neq n} \left[ \sum_{q \neq n} \frac{\langle \psi_p^0 | H' | \psi_q^0 \rangle \langle \psi_q^0 | H' | \psi_n^0 \rangle}{(E_n^0 - E_p^0)(E_n^0 - E_q^0)} - \frac{\langle \psi_n^0 | H' | \psi_n^0 \rangle \langle \psi_p^0 | H' | \psi_n^0 \rangle}{(E_n^0 - E_p^0)^2} \right] |\psi_p^0\rangle$$

# Teoria de Perturbação **degenerada** Independente do tempo

*Na verdade ...*

**Maioria dos casos!!**

## Exemplo: degenerescência dupla

Suponha que  $H^0 \psi_a^0 = E^0 \psi_a^0$ ,  $H^0 \psi_b^0 = E^0 \psi_b^0$ ,  $\langle \psi_a^0 | \psi_b^0 \rangle = 0$ ,

Observe que qualquer combinação linear desses estados também é autoestado

$$\psi^0 = \alpha \psi_a^0 + \beta \psi_b^0, \quad H^0 \psi^0 = E^0 \psi^0.$$

## Correção de primeira ordem

$$H^0 \psi_n^1 + H' \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^1 + E_n^1 \psi_n^0$$

$$W_{ij} \equiv \langle \psi_i^0 | H' | \psi_j^0 \rangle, \quad (i, j = a, b).$$

**autovalores/autovetores de  $W$**

$$E_n^1 = \langle \psi_n^0 | H' | \psi_n^0 \rangle.$$

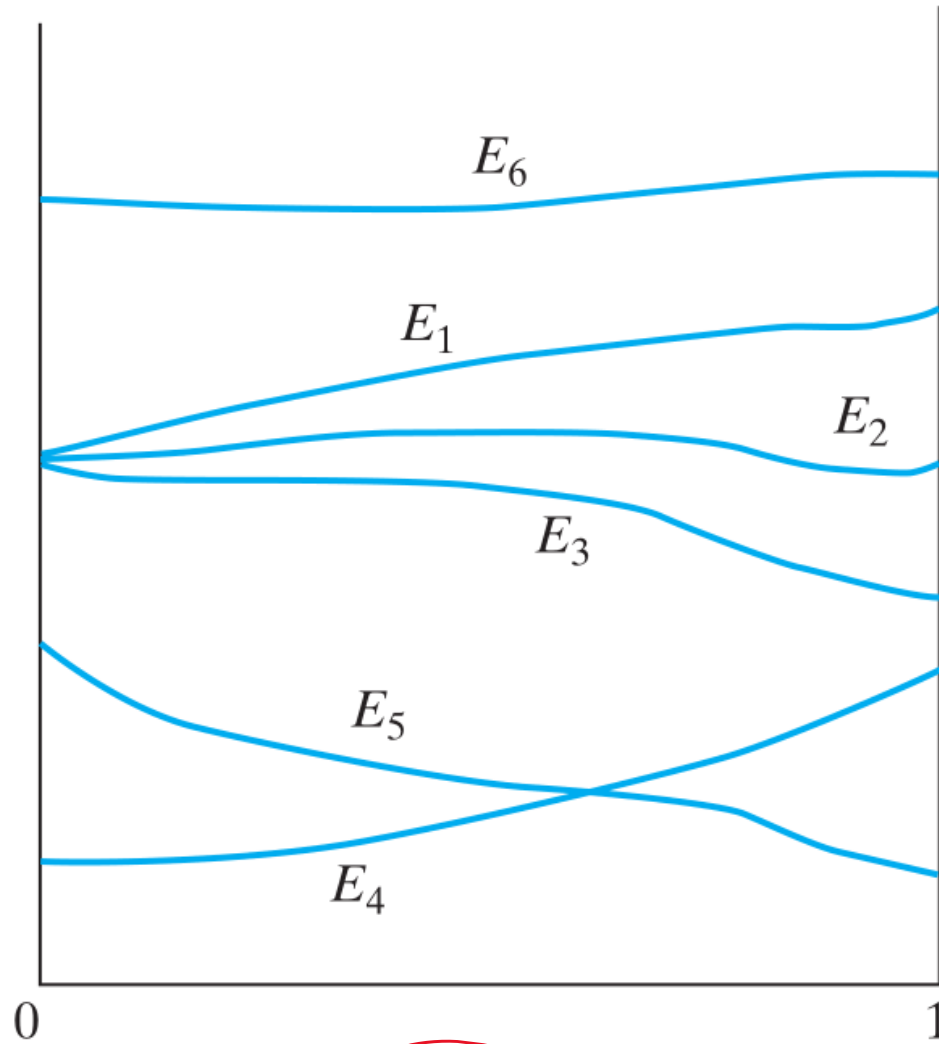
$$\begin{aligned} \alpha W_{aa} + \beta W_{ab} &= \alpha E^1 \\ \alpha W_{ba} + \beta W_{bb} &= \beta E^1 \end{aligned}$$

$$\begin{pmatrix} W_{aa} & W_{ab} \\ W_{ba} & W_{bb} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = E^1 \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}.$$

*\* Fácil generalizar p/ caso geral !!  
→ (n x n)*

$$E_{\pm}^1 = \frac{1}{2} \left[ W_{aa} + W_{bb} \pm \sqrt{(W_{aa} - W_{bb})^2 + 4 |W_{ab}|^2} \right]$$

# Teoria de Perturbação Independente do tempo: interpretação



Efeito da perturbação nos níveis de energia do sistema, em função do parâmetro  $\lambda$

$\lambda \rightarrow$  parâmetro de controle



## Resumo: Teoria de Perturbação Independente do tempo

$$H = H_0 + \lambda V$$

$$H(\lambda) |\Psi_n(\lambda)\rangle = E(\lambda) |\Psi_n(\lambda)\rangle$$

$$H_0 |\phi_p^i\rangle = E_p^0 |\phi_p^i\rangle$$

$$\langle \phi_p^i | \phi_q^j \rangle = \delta_{pq} \delta_{ij}$$

$$\sum_p \sum_i |\phi_p^i\rangle \langle \phi_p^i| = 1$$

$$E_n(\lambda) = E_n^0 + \lambda \langle \phi_n | V | \phi_n \rangle + \lambda^2 \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{|\langle \phi_p^i | V | \phi_n \rangle|^2}{E_n^0 - E_p^0} + O(\lambda^3)$$

$$|\Psi_n(\lambda)\rangle = |\phi_n\rangle + \lambda \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{\langle \phi_p^i | V | \phi_n \rangle}{E_n^0 - E_p^0} |\phi_p^i\rangle$$

$$+ \lambda^2 \sum_{p \neq n} \sum_i \left[ -\frac{\langle \phi_p^i | V | \phi_p \rangle \langle \phi_p^i | V | \phi_p \rangle}{(E_n^0 - E_p^0)^2} + \sum_{q \neq n} \sum_j \frac{\langle \phi_p^i | V | \phi_q^j \rangle \langle \phi_q^j | V | \phi_n \rangle}{(E_n^0 - E_p^0)(E_n^0 - E_q^0)} \right] |\phi_p^i\rangle + O(\lambda^3)$$

# Átomo de hidrogênio

$$\int \psi_{nlm}^* \psi_{n'l'm'} r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

## A função de onda

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi),$$

As funções de onda espaciais para o hidrogênio são classificadas por três números quânticos:  $n$ ,  $l$ ,  $m$ :

Degenerescência =  $n^2$

### Solução radial:

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2^n ((n+l)!)^3}} e^{-r/2a_0} r^l \underbrace{L_{n-l-1}^{2l+1}(r/a_0)}_{\text{polinômio Associado de Laguerre}}$$

### Solução Angular:

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \underbrace{\epsilon}_{\begin{cases} \epsilon = (-1)^m & \text{if } m \geq 0 \\ \epsilon = 1 & \text{if } m < 0 \end{cases}} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} e^{im\phi} \underbrace{P_l^m(\cos\theta)}_{\text{Polinômios Associados de Legendre}}$$

## Energia: fórmula de Bohr

$$E_n = - \left[ \frac{m}{2\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \right] \frac{1}{n^2} = \frac{E_1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Depende apenas de  $n$ !!

$$d(n) = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

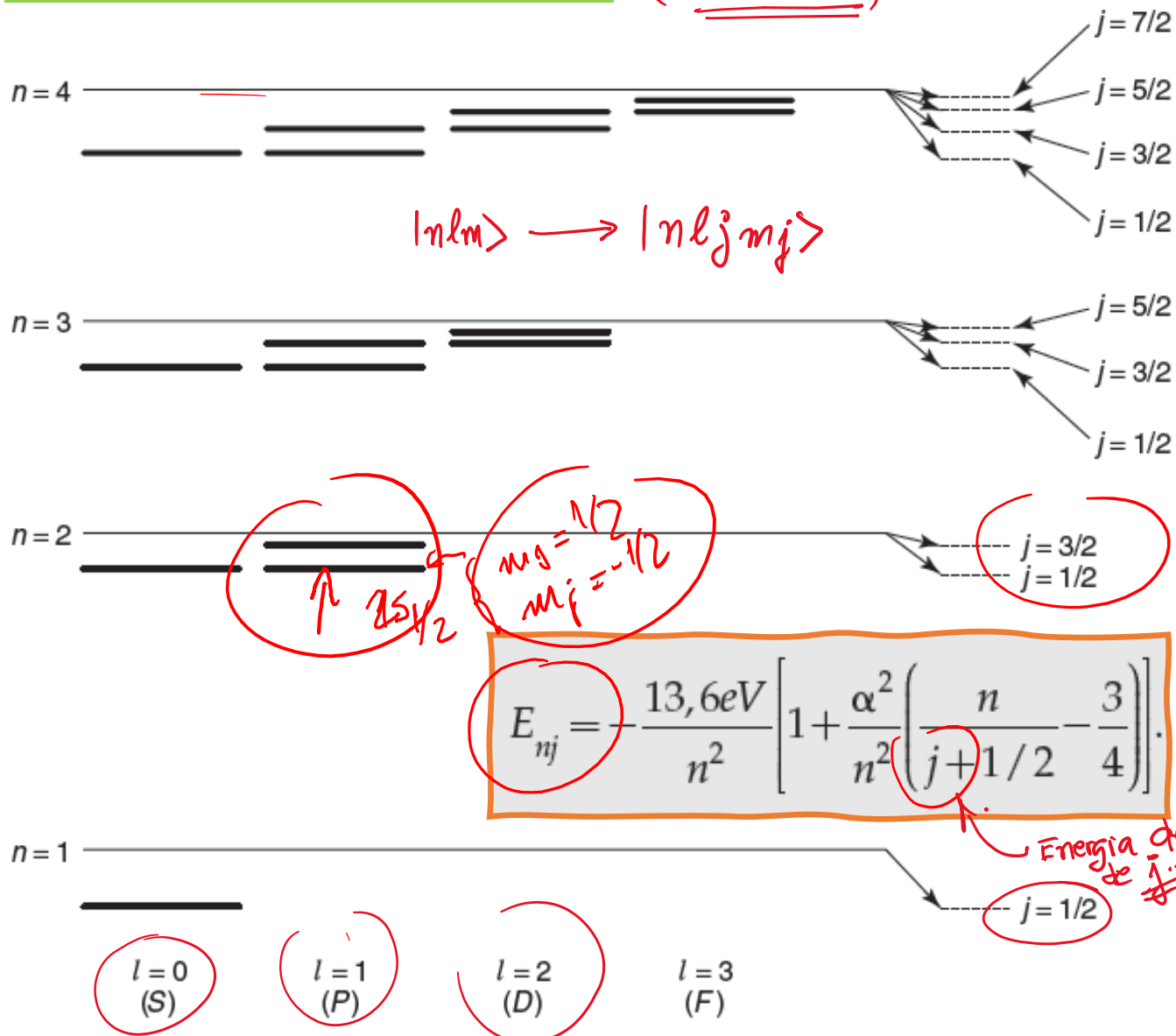
## Raio de Bohr

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1,$$

$$a \equiv \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} = 0,529 \times 10^{-10} \text{ m}$$

# Átomo de hidrogênio

(REVISITADO)



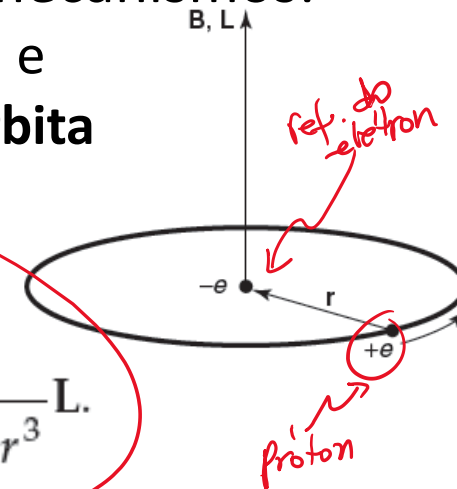
## A estrutura fina do hidrogênio

Estrutura fina – dois mecanismos:

- correção relativística e
- acoplamento spin-órbita

$$H = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$$

$$\boldsymbol{\mu}_e = -\frac{e}{m} \mathbf{S} \quad \mathbf{B} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{mc^2 r^3} \mathbf{L}$$



interação spin-órbita

$$H'_{so} = \left( \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{m^2 c^2 r^3} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$$

$$\alpha \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137,036}$$

constante de estrutura fina

Energias de Bohr:	de ordem	$\alpha^2 mc^2$
Estrutura fina:	de ordem	$\alpha^4 mc^2$
Desvio de Lamb:	de ordem	$\alpha^5 mc^2$
Separação hiperfina:	de ordem	$(m/m_p) \alpha^4 mc^2$

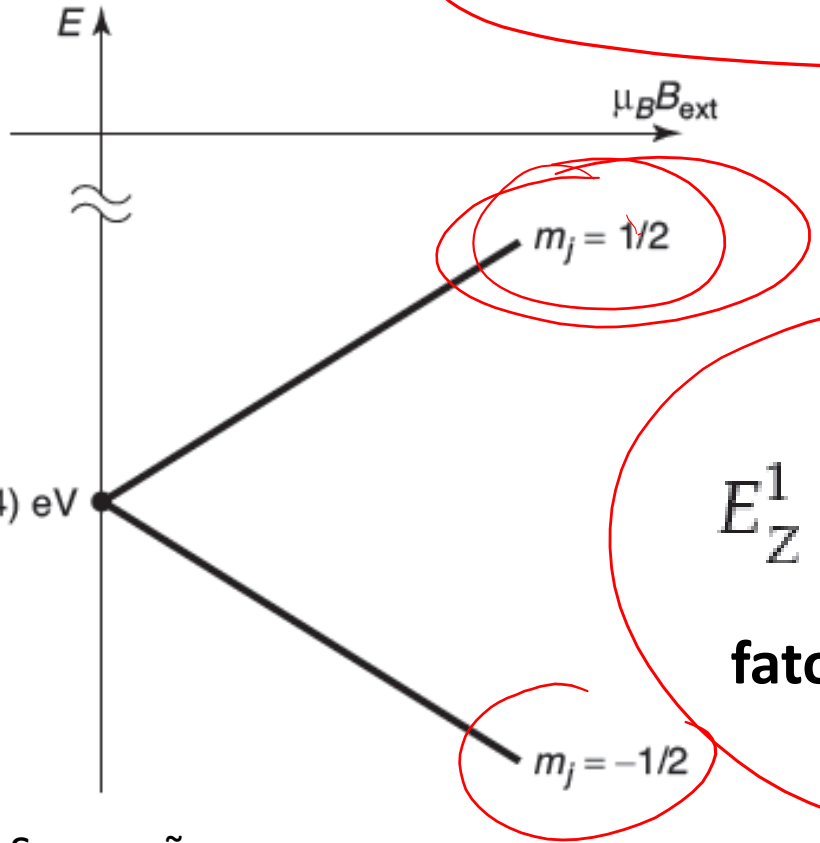
# O efeito Zeeman

$$H'_Z = -(\mu_l + \mu_s) \cdot \mathbf{B}_{ext}$$

$$\mu_s = -\frac{e}{m} \mathbf{S}$$

$$\mu_l = -\frac{e}{2m} \mathbf{L}$$

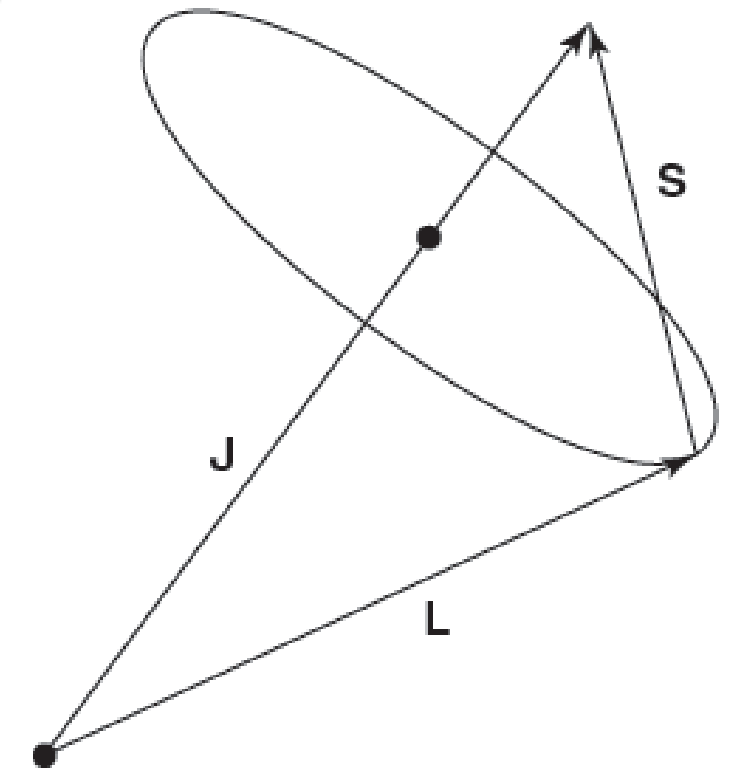
$$H'_Z = \frac{e}{2m} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B}_{ext}$$



$$E_Z^1 = \mu_B g_j B_{ext} m_{j'}$$

**fator g de Landé,  $g_j$**

$$-13,6 \text{ eV} \left(1 + \frac{\alpha^2}{4}\right) \pm \mu_B B_{ext}$$



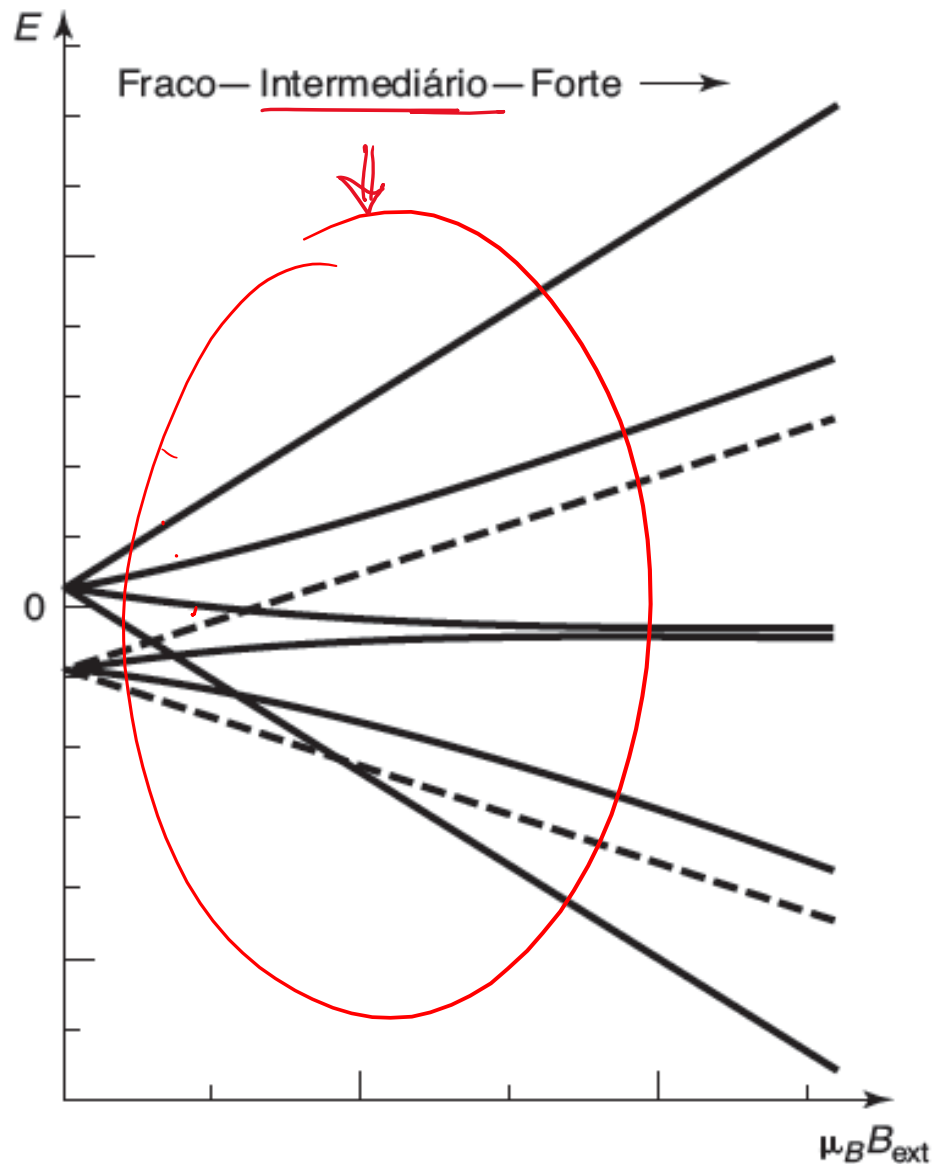
**FIGURA 6.11** Separação Zeeman para campo fraco do estado fundamental do hidrogênio; a linha superior ( $m_j = 1/2$ ) tem inclinação 1, e a linha inferior ( $m_j = -1/2$ ) tem inclinação -1.

$$\mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2m} = 5.788 \times 10^{-5} \text{ eV / T}$$

**magneto de Bohr**

# Efeito Zeeman para campo intermediário

\*Pesquisar fórmula  
Breit-Rabi



$$\epsilon_1 = E_2 - 5\gamma + \beta$$

$$\epsilon_2 = E_2 - 5\gamma - \beta$$

$$\epsilon_3 = E_2 - \gamma + 2\beta$$

$$\epsilon_4 = E_2 - \gamma - 2\beta$$

$$\epsilon_5 = E_2 - 3\gamma - \beta/2 + \sqrt{4\gamma^2 + (2/3)\gamma\beta + \beta^2/4}$$

$$\epsilon_6 = E_2 - 3\gamma + \beta/2 - \sqrt{4\gamma^2 + (2/3)\gamma\beta + \beta^2/4}$$

$$\epsilon_7 = E_2 - 3\gamma - \beta/2 + \sqrt{4\gamma^2 - (2/3)\gamma\beta + \beta^2/4}$$

$$\epsilon_8 = E_2 - 3\gamma - \beta/2 - \sqrt{4\gamma^2 - (2/3)\gamma\beta + \beta^2/4}$$

**FIGURA 6.12** A separação Zeeman de estados  $n = 2$  do hidrogênio nos regimes de campos fracos, intermediários e fortes.

# Interação hiperfina

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$\vec{J} + \vec{I} \longrightarrow \vec{F}$$

↳ Solo momento angular total

O próprio próton constitui um dipolo magnético, embora seu momento de dipolo seja muito menor do que o do elétron por causa da massa no denominador:

$$\mu_p = \frac{g_p e}{2m_p} \mathbf{S}_p, \quad \mu_e = -\frac{e}{m_e} \mathbf{S}_e.$$

De acordo com a eletrodinâmica clássica, um dipolo  $\boldsymbol{\mu}$  estabelece um campo magnético

$$\mathbf{B} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} [3(\boldsymbol{\mu} \cdot \hat{r})\hat{r} - \boldsymbol{\mu}] + \frac{2\mu_0}{3} \boldsymbol{\mu} \delta^3(\mathbf{r}).$$

Assim, o Hamiltoniano do elétron, no campo magnético por causa do momento de dipolo magnético do próton, é

$$H'_{\text{hf}} = \frac{\mu_0 g_p e^2}{8\pi m_p m_e} \frac{[3(\mathbf{S}_p \cdot \hat{r})(\mathbf{S}_e \cdot \hat{r}) - \mathbf{S}_p \cdot \mathbf{S}_e]}{r^3} + \frac{\mu_0 g_p e^2}{3m_p m_e} \mathbf{S}_p \cdot \mathbf{S}_e \delta^3(\mathbf{r}).$$

Correção de 1ª ordem

$$E_{\text{hf}}^1 = \frac{\mu_0 g_p e^2}{8\pi m_p m_e} \left\langle \frac{3(\mathbf{S}_p \cdot \hat{r})(\mathbf{S}_e \cdot \hat{r}) - \mathbf{S}_p \cdot \mathbf{S}_e}{r^3} \right\rangle + \frac{\mu_0 g_p e^2}{3m_p m_e} \langle \mathbf{S}_p \cdot \mathbf{S}_e \rangle |\psi(0)|^2.$$

$$|\psi_{100}(0)|^2 = 1/(\pi a^3)$$

$$E_{\text{hf}}^1 = \frac{\mu_0 g_p e^2}{3\pi m_p m_e a^3} \langle \mathbf{S}_p \cdot \mathbf{S}_e \rangle,$$

acoplamento spin-spin



# Separação hiperfina

Os 'bons' estados são autovetores do spin *total*,  $\mathbf{S} \equiv \mathbf{S}_e + \mathbf{S}_p$ .

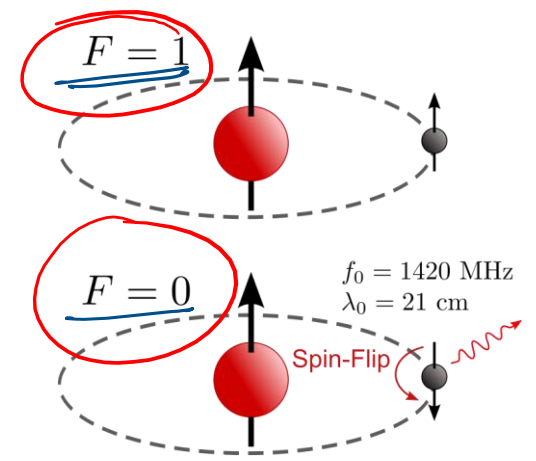
Ajustamos tudo isso para obter  $\mathbf{S}_p \cdot \mathbf{S}_e = \frac{1}{2} (\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_e^2 - \mathbf{S}_p^2)$ .

Mas o elétron e o próton têm spin 1/2, assim

$$E_{\text{hf}}^1 = \frac{4g_p \hbar^4}{3m_p m_e^2 c^2 a^4} \begin{cases} +1/4 & \text{(triplete);} \\ -3/4 & \text{(singleto).} \end{cases}$$

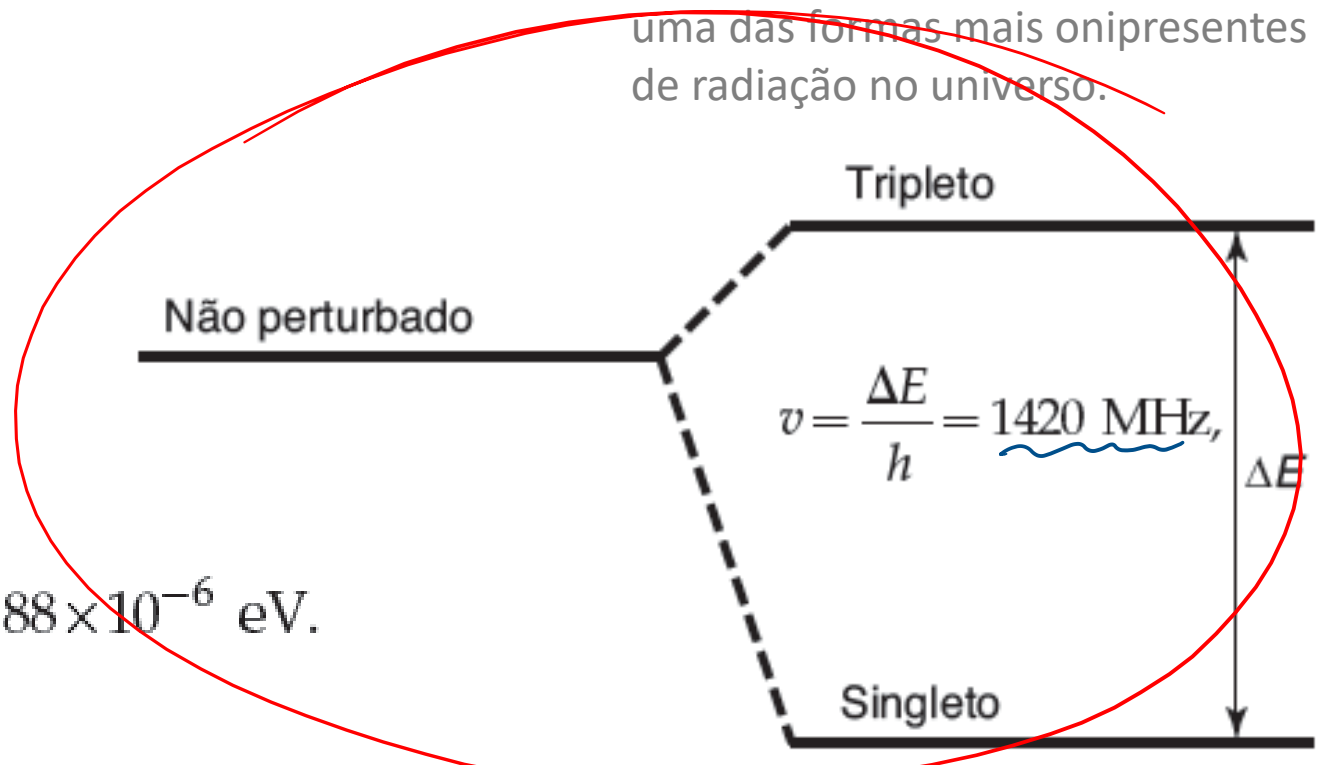
$$\Delta E = \frac{4g_p \hbar^4}{3m_p m_e^2 c^2 a^4} = 5,88 \times 10^{-6} \text{ eV.}$$

$|S_{(1/2)} F=0\rangle$  Estado fundamental



$F=1$   $\begin{cases} m_F=1 \\ m_F=0 \\ m_F=-1 \end{cases}$

A linha de 21 centímetros do H é uma das formas mais onipresentes de radiação no universo.



Separação hiperfina no estado fundamental do hidrogênio.

# Princípio variacional

Calcular a energia do estado fundamental,  $E_{gs}$ , para um sistema descrito pelo Hamiltoniano  $H$ , mas seja incapaz de resolver a equação de Schrödinger (independente do tempo).

$$E_{gs} \leq \langle \psi | H | \psi \rangle \equiv \langle H \rangle$$

Com o princípio variacional, você obterá um *limite superior* para  $E_{gs}$ , o que, às vezes, é tudo o que você precisa, e, frequentemente, será muito próximo do valor exato.

Escolhe-se qualquer função *(trial)* normalizada, parametriza-se, e minimiza-se ....

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \psi(x_1) \psi(x_2) \dots$$
$$\psi(\alpha, \beta, \gamma, \dots)$$



# Átomo de hélio (He)

## Estado fundamental do hélio

O Hamiltoniano desse sistema é:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right).$$

A energia do estado fundamental do hélio é medida com grande precisão em laboratório:

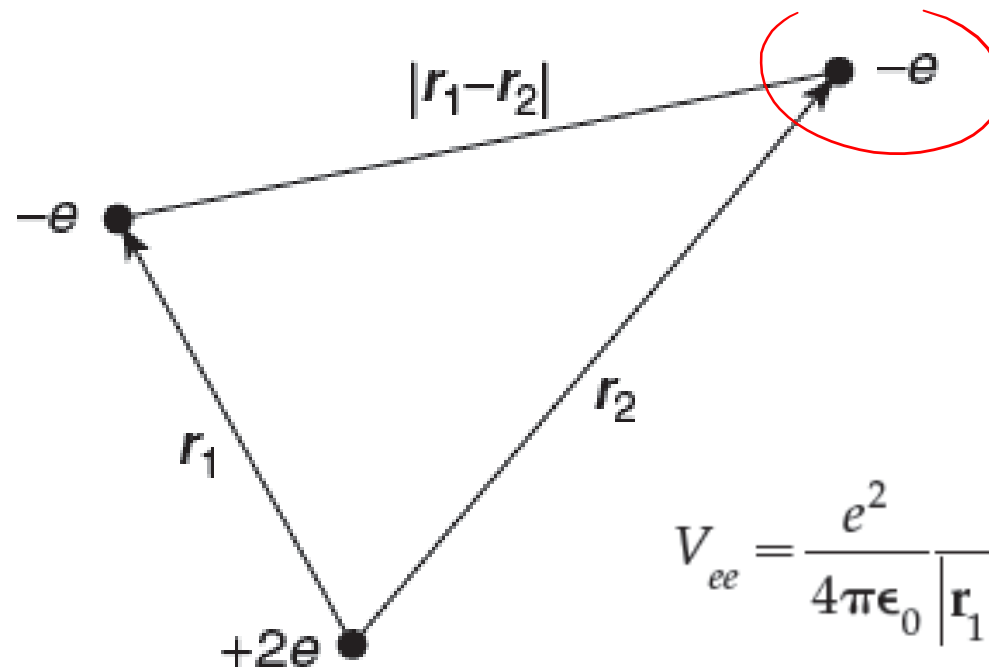
$$E_{gs} = -78,975 \text{ eV} \quad (\text{experimental}).$$

Esse é o número que gostaríamos de reproduzir na teoria.

$$\psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv \frac{Z^3}{\pi a^3} e^{-z(r_1+r_2)/a}.$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{(Z-2)}{r_1} + \frac{(Z-2)}{r_2} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \right).$$

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2} \left( \frac{3}{2} \right)^6 E_1 = -77,5 \text{ eV}.$$



$$V_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}.$$

$$\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv \psi_{100}(\mathbf{r}_1) \psi_{100}(\mathbf{r}_2) = \frac{8}{\pi a^3} e^{-2(r_1+r_2)/a},$$

$$Z = \frac{27}{16} = 1,69.$$

*Efeito de "blindagem" da carga do núcleo*