

Química Teórica e Estrutural:

Aula 10

P.J.S.B. Caridade & U. Miranda

4 de Dezembro de 2012

Métodos Aproximados para a Resolução da Equação de Schrödinger

Métodos Aproximados...

- Excepto sistemas modelo e átomo de hidrogénio, não existem resoluções exactas em Mecânica Quântica.
- Podemos enquadrar os métodos aproximados em duas categorias: (1) métodos perturbacionais e (2) variacionais.
- ***Perturbacional***: baseia-se na hipótese de que o problema em estudo é apenas ligeiramente diferente de um que tenha solução exacta.
- ***Variacional***: Partindo do Hamiltoniano conhecido e uma função de onda tentativa, emprega-se o método variacional de Rayleigh-Ritz por forma a obter um limite superior da energia real.

Métodos Aproximados: Teoria das Perturbações

- A teoria das perturbações faz uso do facto de que o Hamiltoniano real, \hat{H} , e do modelo, \hat{H}_0 diferem entre si por uma pequena contribuição, \hat{H}_p , designada por perturbação:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_p$$

- Para o sistema não-perturbado temos

$$\hat{H}_0|\phi_n\rangle = E_n^{(0)}|\phi_n\rangle$$

- Dois casos

- ◆ Sistemas não-degenerados: para cada $E_n^{(0)}$ apenas existe um vector próprio $|\phi_n\rangle$.
- ◆ Sistemas degenerados.

Métodos Aproximados: Teoria das Perturbações

- Expandindo E_n e $|\psi\rangle$ em termos de uma expansão em série de potências:

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

$$|\psi\rangle = |\phi_n\rangle + \lambda |\psi^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi^{(2)}\rangle + \dots$$

- NB:

- ◆ Nem sempre existem as expansões de E_n e $|\psi\rangle$;
- ◆ A expansão podem não ser convergente.

Métodos Aproximados: Teoria das Perturbações

- Sabe-se que para o sistema real: $\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$.
- considere-se a perturbação dada por: $\hat{H}_p = \lambda\hat{H}_1 + \lambda^2\hat{H}_2 + \dots$
- Substituindo pelas respectivas expansões, tem-se que:

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}_p) \left(|\phi_n\rangle + \sum_{i=1} \lambda^i |\psi_n^{(i)}\rangle \right) = \left(\sum_{i=0} \lambda^i E_n^{(i)} \right) \left(|\phi_n\rangle + \sum_{i=1} \lambda^i |\psi_n^{(i)}\rangle \right)$$

- Para λ^0 : $E_n = E_n^{(0)}$ e $|\psi_n\rangle = |\phi_n\rangle$. **Sistema Não-Perturbado.**
- Para λ^1 (correção de primeira-ordem):

$$\hat{H}_0|\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{H}_1|\phi_n\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|\phi_n\rangle$$

- Para λ^2 (correção de segunda-ordem):

$$\hat{H}_0|\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{H}_1|\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{H}_2|\phi_n\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|\phi_n\rangle$$

TP: Correções

- Para determinar as correções vamos necessitar de determinar $\langle \phi_n | \psi_n \rangle$.
- Como a perturbação é pequena $|\psi_n\rangle$ não deverá ser muito diferente de $|\phi_n\rangle$, e $\langle \phi_n | \psi_n \rangle \sim 1$.
- No entanto, poderemos normalizar $|\psi_n\rangle$, para que $\langle \phi_n | \psi_n \rangle = 1$.
- Substituindo a expansão, obtém-se:

$$\langle \phi_n | \phi_n \rangle + \sum_{i=1} \lambda \langle \phi_n | \psi_n^{(i)} \rangle = 1$$

ou

$$\langle \phi_n | \psi_n^{(i)} \rangle = 0$$

TP: Correção de primeira ordem

- Energia, partindo de:

$$\hat{H}_0|\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{H}_1|\phi_n\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|\phi_n\rangle$$

e multiplicado por $\langle\phi_n|$, obtém-se

$$\underbrace{\langle\phi_n|\hat{H}_0|\psi_n^{(1)}\rangle}_{=0} + \langle\phi_n|\hat{H}_1|\phi_n\rangle = \underbrace{\langle\phi_n|E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle}_{=0} + \langle\phi_n|E_n^{(1)}|\phi_n\rangle$$

$$E_n^{(1)} = \langle\phi_n|\hat{H}_1|\phi_n\rangle$$

- Função de onda, como $|\phi_n\rangle$ é um conjunto completo e ortonormal:

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \left(\sum_m |\phi_m\rangle\langle\phi_m| \right) |\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \langle\phi_m|\psi_n^{(1)}\rangle |\phi_m\rangle$$

para $m = n$, $\langle\phi_m|\psi_n^{(1)}\rangle = 0$.

TP: Correção de primeira ordem (cont.)

- O coeficiente $\langle \phi_m | \psi_n^{(1)} \rangle$ é obtido através da expressão de primeira ordem

$$\underbrace{\langle \phi_m | \hat{H}_0 | \psi_n^{(1)} \rangle}_{\langle \phi_m | E_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle} + \langle \phi_m | \hat{H}_1 | \phi_n \rangle = \underbrace{\langle \phi_m | E_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle}_{E_n^{(0)} \langle \phi_m | \psi_n^{(1)} \rangle} + \underbrace{\langle \phi_m | E_n^{(1)} | \phi_n \rangle}_{E_n^{(1)} \langle \phi_m | \phi_n \rangle = 0}$$

$$(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) \langle \phi_m | \psi_n^{(1)} \rangle = \langle \phi_m | \hat{H}_1 | \phi_n \rangle$$

- A correção em primeira-ordem da função de onda, vem dada por:

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_m | \hat{H}^{(1)} | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\phi_m\rangle$$

TP: Correção de segunda ordem

- Partindo da expressão de segunda, multiplicando por $\langle \phi_n |$, obtém-se

$$E_n^{(2)} = \langle \phi_n | \hat{H}^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle$$

$$| \psi_n^{(2)} \rangle = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \phi_m | \hat{H}^{(1)} | \phi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} | \phi_m \rangle$$

Teoria variacional

- Hamiltoniano do sistema conhecido.
- Função de onda aproximada.
- Ratio de Rayleigh:

$$\varepsilon = \frac{\langle \psi_{\text{trial}} | \hat{H} | \psi_{\text{trial}} \rangle}{\langle \psi_{\text{trial}} | \psi_{\text{trial}} \rangle}$$

- Teorema variacional:

Para qualquer $|\psi_{\text{trial}}\rangle$, $\varepsilon \geq E_0$

com E_0 a energia do Hamiltoniano H de menor energia.

Teoria variacional: demonstração

- Sabendo que a função de onda ψ_{trial} pode ser escrita como uma combinação linear da função real (mas desconhecida):

$$|\psi_{\text{trial}}\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle$$

com $H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$.

- Considerando o integral:

$$\begin{aligned}\mathcal{E} &= \frac{\langle \psi_{\text{trial}} | \hat{H} | \psi_{\text{trial}} \rangle}{\langle \psi_{\text{trial}} | \psi_{\text{trial}} \rangle} \\ &= \frac{\sum_n |c_n|^2 E_n}{\sum_n |c_n|^2} \geq \frac{E_0 \sum_n |c_n|^2}{\sum_n |c_n|^2} = E_0\end{aligned}$$

Teoria variacional: Método Rayleigh-Ritz

- A função tentativa, ψ_{trial} deve ser escolhida com base em pressupostos físicos (propriedades do sistema, simetria, nodos, comportamento nos limites assintóticos, etc.).
- As propriedades não conhecidas serão englobadas nos parâmetros da expansão:

$$|\psi_{\text{trial}}\rangle = \sum_n c_n \psi_i$$

- Obter a expressão da teoria variacional com a função de onda tentativa:

$$\varepsilon(\mathbf{c}) = \langle \psi_{\text{trial}} | \hat{H} | \psi_{\text{trial}} \rangle \quad \langle \psi_{\text{trial}} | \psi_{\text{trial}} \rangle = 1$$

- Usando a expressão anterior minimizar a função em relação aos coeficientes:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_k} = 0$$

- Usando os coeficientes \mathbf{c} , poder-se-á obter a energia, a qual será um limite superior do valor real para o estado fundamental, e a função de