

# **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  $|\psi\rangle$ ;
- ◆ As expansões podem não ser convergentes.

# 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  $\lambda^0$ :  $E_n = E_n^{(0)}$  e  $|\psi_n\rangle = |\phi_n\rangle$ . **Sistema Não-Perturbado**.
- Para  $\lambda^1$  (correcção 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  $\lambda^2$  (correcção 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: Correcções

- Para determinar as correcções 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: Correcção 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:

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

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

## TP: Correcção de primeira ordem (cont.)

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

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

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

- A correcção 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: Correcção 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  $\psi_{\text{trial}}$  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:

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

# Teoria variacional: Método Rayleigh-Ritz

- A função tentativa,  $\psi_{\text{trial}}$  deve ser escolhida com base em pressupostos físicos (propriedades do sistema, simetria, nodos, comportamento nos limites assimptóticos, 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