

Métodos Aproximados para a Resolução da Equação de Schrödinger

Química Teórica e Estrutural

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

2/12/2013 – 5/11/2013, Aula 8

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

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

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

Métodos Aproximados: Teoria das Perturbações

- ▶ Expandindo \hat{H} , E_n e $|\psi\rangle$ em termos de uma expansão em série de potências:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}_1 + \lambda^2 \hat{H}_2 + \dots$$

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

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots$$

- ▶ NB:

- ▶ Nem sempre existem as expansões de E_n e $|\psi_n\rangle$;
- ▶ As expansões podem não ser convergentes.

Métodos Aproximados: Teoria das Perturbações

- ▶ Sabe-se que para o sistema real:

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

- ▶ Substituindo pelas respectivas expansões, tem-se que:

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

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

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

- ▶ Para λ^2 (correcção de segunda-ordem):

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

TP: Correcções

- ▶ Para determinar as correcções vamos necessitar de calcular $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \rangle$.
- ▶ Como a perturbação é pequena $|\psi_n\rangle$ não deverá ser muito diferente de $|\psi_n^{(0)}\rangle$, e $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \rangle \sim 1$.
- ▶ No entanto, poderemos normalizar $|\psi_n\rangle$, para que $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \rangle = 1$.
- ▶ Substituindo a expansão, obtém-se:

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \sum_{i=1} \lambda \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(i)} \rangle = 1$$

ou

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

TP: Correcção de primeira ordem

- **Energia.** Partindo de:

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

e multiplicado por $\langle\psi_n^{(0)}|$, obtém-se

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

- Função de onda, como $|\psi_n^{(0)}\rangle$ é um conjunto completo e ortonormal:

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \left(\sum_m |\psi_m^{(0)}\rangle \langle\psi_m^{(0)}| \right) |\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle |\psi_m^{(0)}\rangle$$

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

TP: Correcção de primeira ordem (cont.)

- O coeficiente $\langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle$ é obtido através da expressão de primeira ordem

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

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

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

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

TP: Correcção de segunda ordem

- Partindo da expressão de segunda, multiplicando por $\langle \psi_n^{(0)} |$, obtém-se

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle$$

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

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:

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

Teoria variacional: Método Rayleigh-Ritz

- ▶ A função tentativa, ψ_{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 limite superior do valor real para o estado fundamental, e a função de onda.