

# TRATAMENTO PERTURBATIVO DOS ÁTOMOS DE HÉLIO E LÍCIO PARA A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

**Rafael Mariani Da Silva**

CPPP/UFMS

[rafael.kinha@hotmail.com](mailto:rafael.kinha@hotmail.com)

**Kleitton Andre Schneider**

CPPP/UFMS

[kleitonschneider@yahoo.com.br](mailto:kleitonschneider@yahoo.com.br)

## RESUMO

A equação de Schrödinger governa os fenômenos ondulatórios da mecânica quântica, sua criação estabeleceu uma fundamentação matemática a partir dos conceitos estabelecidos na evolução histórica desta mecânica, permitindo uma descrição quântica de sistemas microscópicos, tais como sistemas atômicos, moleculares e nucleares, cujo embasamento é descrito por meio de funções de onda. Apresentaremos aqui o método perturbativo, para encontrar soluções aproximadas da equação de Schrödinger, aplicado aos átomos de Hélio e Lítio, determinando os níveis de energia e as funções de onda em seu estado fundamental.

## ABSTRACT

Linear Schrödinger equations control the wave phenomena of quantum mechanics. Such class of equations has established a mathematical foundation that enables the quantum description of microscopic systems, such as nuclear and atomic systems. In this paper, we present the perturbative method to find approximate solutions of the Schrödinger equation applied to the helium atom, so that it can determine the energy levels and wave functions in its ground state. The same strategy is applied to the lithium atom, showing that the method works for elements with bigger atomic size.

**Palavras-chave:** Teoria da Perturbação, Equação de Schrödinger, Hélio, Lítio.

## 1 INTRODUÇÃO

Na virada do século XX, surgiram diversos fenômenos observados experimentalmente que a mecânica clássica não conseguia responder. O conhecido *efeito túnel*, no qual partículas quânticas lançadas com uma energia cinética  $K$  podem atravessar barreiras de potenciais  $U > K$ , é um exemplo de um fenômeno não explicado pela mecânica clássica, e que pode ser facilmente encontrado em livros de física quântica [1–6]. Outro exemplo, o fenômeno de interferência, observado experimentalmente por meio de feixes envolvendo ondas luminosas, é comum na teoria ondulatória, mas desafia o senso comum, na teoria macroscópica [7]. Do ponto de vista da mecânica clássica, uma micropartícula tem posição e velocidade previsível, e bem definida em cada instante de tempo. O que não

acontece na mecânica quântica, pois o resultado de uma medida interfere de forma absoluta no sistema [8]. Esse fato é simplesmente uma lei da física, o Princípio da Incerteza de Heisenberg, no qual a posição e a velocidade de uma partícula não podem mais ser determinadas simultaneamente [1–6]. Para explicar a mecânica dos sistemas físicos atômicos e subatômicos, foram desenvolvidas, a partir de 1900, diversas teorias. É uma sucessão de teorias, uma complementando a outra. A teoria dos quanta de Planck (1900), a explicação do efeito fotoelétrico usando a hipótese de Planck por Einstein (1905), a teoria atômica de Bohr (1913), o espalhamento de fótons ao se chocarem com elétrons por Compton (1922), o dualismo onda-partícula de De Broglie (1924), deram início ao conjunto de teorias dos sistemas atômicos e nucleares.

Entretanto, duas versões trouxeram uma fundamentação matemática mais rigorosa e sistemática no decorrer da criação da mecânica quântica e foram apresentadas ao longo de sua evolução histórica pelos físicos Werner Heisenberg [9], em 1925, e Erwin Schrödinger [10], em 1926. Na época, já era conhecida a equação que governava os fenômenos ondulatórios em geral, deduzida por D'Alembert, e Schrödinger encontrou uma equação semelhante, capaz de governar os fenômenos ondulatórios das partículas, descrita por

$$H\Psi = E\Psi, \quad (1)$$

onde  $H$  é o operador Hamiltoniano operando sobre uma função de onda  $\Psi \equiv \Psi(x, t)$ , com  $x \in \mathbb{R}^3$ , de forma que o Hamiltoniano é o observável correspondente à energia total do sistema, e  $E$  é a energia mecânica do sistema. O operador de Hamilton pode assumir a forma livre (em que não depende do tempo, ou seja, o sistema encontra-se em estado estacionário) ou dependente do tempo. Se  $H(t)$  é o Hamiltoniano, então  $\Psi(t) \equiv \Psi(x, t)$  é o estado de uma partícula no instante  $t$ . A equação (1) é uma equação de autovalores para o operador de Hamilton (ou operador de Schrödinger). No caso de um átomo com  $N$  elétrons, o Hamiltoniano atômico  $H$  se apresenta na forma livre como

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (2)$$

onde  $\hbar = h/2\pi$ , sendo  $h$  a constante de Planck,  $\nabla^2$  é o operador laplaciano,  $\mu$  denota a massa reduzida do elétron,  $Z$  é a carga nuclear do átomo,  $r_i$  é a distância entre os núcleos e elétrons  $i$ , e  $r_{ij}$  é a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$ . A função  $\Psi$  é geralmente complexa, tal que  $|\Psi(\mathbf{x}, t)|^2$  é proporcional à densidade de probabilidade de encontrarmos uma micro-partícula numa vizinhança do ponto  $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3$ , num instante de tempo  $t$ . Entre os postulados da teoria de Schrödinger [11], os estados do sistema são representados por funções de onda, que têm que cumprir uma exigência da interpretação probabilística da quântica, introduzida por Max Born em 1926, em que a probabilidade de um sistema físico ser encontrado em todo o espaço é finita, tal que as funções de onda devem pertencer ao espaço de Hilbert  $L^2$ . Na versão proposta por Heisenberg (uma discussão em nível elementar pode ser encontrada em [12]), os estados do sistema são representados por matrizes coluna. Essas matrizes têm de ser de quadrado integrável, logo os estados do sistema devem estar no espaço de Hilbert  $\mathbb{R}^n$ . Ou seja, existe apenas uma diferença de representação entre as duas teorias, e em qualquer uma delas, os estados do sistema estão em algum espaço de Hilbert. Sobre a equivalência entre as formulações de Heisenberg e Schrödinger, pode-se consultar [13]. Von Neumann [14], em 1932, provou que as teorias são equivalentes, pois traduzem os mesmos resultados para a evolução de um sistema quântico. Um tratamento matemático mais rigoroso acerca da teoria espectral de operadores auto-adjuntos em espaços de Hilbert relacionados com problema de valor inicial para a equação de Schrödinger pode ser visto em [15].

A equação (1)-(2) para o átomo de Hidrogênio,  $H_0\Psi = E\Psi$ , com  $H_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}$ , tem solução exata. A literatura sobre as soluções para o átomo de Hidrogênio é vasta, podemos citar, por exemplo, [1, 3–6, 16–19]. Ademais, a maioria das situações físicas encontradas na

mecânica quântica não possuem soluções exatas para a equação de Schrödinger, e por isso tornou-se necessário explorar técnicas matemáticas afim de encontrar soluções aproximadas. Uma dessas técnicas é a chamada *Teoria da Perturbação*, ou *Teoria da Perturbação de Rayleigh-Schrödinger*, que, em tese, é um conjunto de esquemas aproximados em que o operador Hamiltoniano é gradualmente "perturbado", de forma que essas perturbações representem pequenas alterações ao sistema. Há muitas referências para esse método como [1, 3, 6, 18–21] e muitas aplicações dessa teoria, mas nos concentraremos especificamente nos casos dos átomos de Hélio [3, 6, 20, 22] e Lítio [3], em cujas referências as aplicações são descritas em detalhes. Outras discussões sobre o átomo de Lítio podem ser encontradas em [23] ou, para aproximações por métodos numéricos, em [24]. Em [25], a teoria da perturbação é aplicada para operadores auto-adjuntos, no entanto é necessário uma certa familiaridade com teoria da medida, análise funcional, espaços  $L^p$  e espaços de Hilbert. [26] também traz uma fundamentação matemática mais rigorosa para o método das perturbações. O método variacional [1, 3, 6, 18, 19, 27, 28] é outra ferramenta importante na mecânica quântica, porém mais rústico que o método perturbativo. Ele permite que para operadores Hamiltonianos não solúveis analiticamente, como são os casos do Hélio e do Lítio, possamos fazer estimativas das energias dos autoestados desse sistema, que por vezes é suficiente. Em [1], é resolvido o problema para o átomo de Hélio e proposto aplicação similar para o átomo de Lítio, utilizando o método variacional. Podemos citar ainda referências sobre outros métodos aproximativos frequentemente presentes na literatura como o método Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) [1, 18], métodos semi-clássicos [29], método de Hartree-Fock (HTF), entre outros. Em [28], tem-se um excelente tratamento do método de Hartree-Fock, desde conceitos, formalidade e ferramentas subjacentes. Já em [30], apresenta-se a resolução analítica de dois problemas físicos usando o método HTF com o objetivo de introduzir a teoria.

A estrutura do artigo é simples. Na seção 2, abordaremos o método das perturbações. Na seção 3, abordaremos a aplicação do método perturbativo ao átomo de Hélio em seu estado fundamental, com correção de primeira ordem aplicada à função de onda do sistema não-perturbado. Na seção 4, apresentamos considerações importantes sobre o número quântico spin e o princípio de exclusão de Pauli, fundamentais para a resolução do problema da seção 5, onde aplicaremos o método perturbativo ao átomo de Lítio. Na seção 6, apresentaremos as conclusões sobre o trabalho.

## 2 MÉTODO DAS PERTURBAÇÕES

Vamos considerar um sistema físico cujo operador de Hamilton  $H$  possa ser escrito como

$$H = H_0 + H_1. \quad (3)$$

Suponha que a energia associada a  $H_0$  é muito grande comparada com a energia de  $H_1$ . Dessa forma, a energia  $H$  diferirá muito pouco de  $H_0$ . Se conhecemos a função de onda na qual  $H_0$  está associado ao sistema físico, então  $H$  corresponde a um sistema que difere muito pouco daquele associado a  $H_0$ . Em outras palavras,  $H_1$  representa uma pequena perturbação sofrida pelo sistema associado a  $H_0$ . Fisicamente, podemos pensar numa situação em que o hamiltoniano do sistema físico é  $H_0$  e aplicamos uma perturbação que seja muito pequena, e que aos poucos essa perturbação seja aumentada, até chegar no nível desejado de perturbação. Escrevemos então

$$H = H_0 + \lambda H_1, \quad (4)$$

onde  $\lambda$  é um parâmetro que pode assumir qualquer valor de zero à unidade. Por exemplo, o caso em que  $\lambda = 0$  nos leva ao sistema  $H = H_0$  já conhecido. Por outro lado, na medida em que  $\lambda$  cresce, a perturbação cresce até chegar a sua intensidade máxima, ou seja, quando  $\lambda = 1$ .

Considere a função de onda  $\psi_n^{(0)}$  correspondente ao nível não degenerado de energia  $E_n^{(0)}$  do sistema não perturbado. Então, a equação de Schrödinger para esse sistema pode ser escrita como

$$H_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}. \tag{5}$$

Da mesma forma, se  $\psi_n$  for a função de onda do sistema perturbado, então a equação de Schrödinger para  $\psi_n$  é dada por

$$H\psi_n = (H_0 + \lambda H_1)\psi_n = E_n\psi_n. \tag{6}$$

O que a teoria da perturbação nos diz é que, se conhecermos todas as funções  $\psi_n^{(k)}$ , poderemos calcular um valor aproximado para  $\psi_n$  e  $E_n$ , supondo que possam ser expressas como

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \dots + \lambda^k\psi_n^{(k)} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k\psi_n^{(k)} \tag{7}$$

e

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots + \lambda^k E_n^{(k)} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E_n^{(k)}, \tag{8}$$

onde  $\psi_n^{(1)}, \psi_n^{(2)}, \dots$  são correções de ordem 1, 2, ..., e assim por diante, para a função de onda do sistema não perturbado, assim como  $E_n^{(1)}, E_n^{(2)}, \dots$  são as correções de ordem 1, 2, ..., para a energia  $E_n^{(0)}$  do sistema não perturbado. Uma observação importante é que as equações (7) e (8) equivalem à uma expansão de  $\psi_n$  e  $E_n$  em séries de Taylor, de forma que

$$\psi_n = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \frac{\partial^k \psi_n}{\partial \lambda^k} \lambda^k \quad \text{e} \quad E_n = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \frac{\partial^k E_n}{\partial \lambda^k} \lambda^k,$$

onde

$$\psi \Big|_{\lambda=0} = \psi_n^{(0)}, \quad E_n \Big|_{\lambda=0} = E_n^{(0)}, \quad \dots \quad \frac{1}{k!} \frac{\partial^k \psi_n}{\partial \lambda^k} \Big|_{\lambda=0} = \psi_n^{(k)}, \quad \frac{1}{k!} \frac{\partial^k E_n}{\partial \lambda^k} \Big|_{\lambda=0} = E_n^{(k)}.$$

Devemos assumir que as séries (7) e (8) convergem para  $\lambda = 1$ , para que o método em si convirja, e assim, para pequenas perturbações, seja suficiente tomar os primeiros termos das séries para obter uma boa aproximação. Devemos ainda tomar  $\psi_n^{(0)}$  de modo que esteja normalizada, isto é, tal que  $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 1$ . Desta forma, tomando (7) em  $1 = \langle \psi_n | \psi_n \rangle$ , temos  $1 = \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \lambda \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle + \dots$ , e igualando os termos do polinômio em  $\lambda$ , tem-se  $0 = \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle = \dots$ . Ademais, fazendo a substituição das séries em (6), obtemos

$$(H_0 + \lambda H_1)(\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \dots) = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots)(\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \dots)$$

Na equação acima, podemos distribuir os produtos e reunir os termos de igual potência de  $\lambda$ . Obtemos do lado esquerdo da igualdade a seguinte expressão

$$H_0\psi_n^{(0)} + (H_1\psi_n^{(0)} + H_0\psi_n^{(1)})\lambda + (H_0\psi_n^{(2)} + H_1\psi_n^{(1)})\lambda^2 + \dots \tag{9}$$

e do lado direito teremos

$$E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} + (E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} + E_n^{(0)}\psi_n^{(1)})\lambda + (E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(0)}\psi_n^{(2)})\lambda^2 + \dots \tag{10}$$

Sendo válida a igualdade das equações (9) e (10), temos que os coeficientes dos termos de igual potência de  $\lambda$  devem ser iguais, ou seja,

$$H_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \tag{11}$$

$$H_1\psi_n^{(0)} + H_0\psi_n^{(1)} = E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} + E_n^{(0)}\psi_n^{(1)} \tag{12}$$

$$H_0\psi_n^{(2)} + H_1\psi_n^{(1)} = E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(0)}\psi_n^{(2)} \tag{13}$$

⋮

A primeira destas equações é justamente a equação de Schrödinger para o sistema não perturbado, na qual supomos conhecer a função de onda  $\psi_n^{(0)}$  associado ao nível não degenerado de energia  $E_n^{(0)}$ . Observamos que o conjunto de equações descrito acima nos permite obter as correções em qualquer ordem da função de onda  $\psi_n^{(0)}$  e da energia  $E_n^{(0)}$  no sistema não perturbado. Segundo [20], destaca-se que quanto maior forem as aproximações de ordem utilizadas para as funções de onda  $\psi_n^{(0)}$  e para as energias  $E_n^{(0)}$ , as aproximações de  $\psi_n$  e  $E_n$  do sistema perturbado serão cada vez mais precisas.

Na equação (12), podemos observar que, por suposição, tudo nela é conhecido, exceto as funções de onda  $\psi_n^{(1)}$  e as energias  $E_n^{(1)}$ . Podemos assumir que  $\psi_n^{(1)}$  é uma combinação de ondas do tipo  $\psi_i^{(0)}$  para o sistema não perturbado, ou seja, as ondas do tipo  $\psi_i^{(0)}$  formam uma base para o espaço das funções de onda, e com isso podemos escrever

$$\psi_n^{(1)} = \sum a_i \psi_i^{(0)}. \tag{14}$$

Podemos substituir (14) na equação (12), resultando em

$$H_1 \psi_n^{(0)} + H_0 \left( \sum a_i \psi_i^{(0)} \right) = E_n^{(1)} \psi_n^{(0)} + E_n^{(0)} \left( \sum a_i \psi_i^{(0)} \right).$$

Agrupando os termos com somatório de um mesmo lado da igualdade, agrupando os somatórios e pondo  $a_i$  em evidência, escrevemos a expressão acima como

$$\sum a_i (H_0 \psi_i^{(0)} - E_n^{(0)} \psi_i^{(0)}) = (E_n^{(1)} - H_1) \psi_n^{(0)}. \tag{15}$$

Temos que  $H_0 \psi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \psi_i^{(0)}$ , pois é um sistema já conhecido e deve satisfazer a equação de autovalores. Então, levando essa expressão na equação (15), colocando  $\psi_i^{(0)}$  em evidência, obteremos a expressão

$$\sum a_i (E_i^{(0)} - E_n^{(0)}) \psi_i^{(0)} = (E_n^{(1)} - H_1) \psi_n^{(0)}. \tag{16}$$

Multiplicando toda equação (16) por uma função  $\overline{\psi_m^{(0)}}$  e integrando a igualdade resultante em todo espaço (consideremos aqui  $r = (x_1, x_2, x_3) \in \mathbb{R}^3$ ), considerando que  $\sum a_i (E_i^{(0)} - E_n^{(0)})$  é uma constante, e assim podemos retirá-la do integrando, teremos

$$\sum a_i (E_i^{(0)} - E_n^{(0)}) \int \overline{\psi_m^{(0)}} \psi_i^{(0)} dr = \int \overline{\psi_m^{(0)}} (E_n^{(1)} - H_1) \psi_n^{(0)} dr. \tag{17}$$

Assumimos que as funções de onda  $\psi_m^{(0)}$  do sistema não perturbado formam um conjunto ortonormal completo, isto é,

$$\int \overline{\psi_m^{(0)}} \psi_n^{(0)} dr = \delta_{m,n} = \begin{cases} 0, & m \neq n \\ 1, & m = n \end{cases}$$

Dessa forma, a equação (17) torna-se

$$\sum a_i (E_i^{(0)} - E_n^{(0)}) \delta_{m,n} = \int (E_n^{(1)} - H_1) \overline{\psi_m^{(0)}} \psi_n^{(0)} dr.$$

No lado direito da igualdade acima, distribuimos os termos de forma que

$$\begin{aligned} \int (\overline{\psi_m^{(0)}} E_n^{(1)} - \overline{\psi_m^{(0)}} H_1) \psi_n^{(0)} dr &= \int \overline{\psi_m^{(0)}} \psi_n^{(0)} E_n^{(1)} dr - \int \overline{\psi_m^{(0)}} H_1 \psi_n^{(0)} dr \\ &= E_n^{(1)} \delta_{m,n} - \int \overline{\psi_m^{(0)}} H_1 \psi_n^{(0)} dr. \end{aligned} \tag{18}$$

Assim, temos

$$\sum_{i=0}^k a_i(E_i^{(0)} - E_n^{(0)})\delta_{m,n} = E_n^{(1)}\delta_{m,n} - \int \overline{\psi_m^{(0)}} H_1 \psi_n^{(0)} dr. \tag{19}$$

Expandindo a soma no primeiro membro da expressão acima, teremos todo termo igual a zero exceto quando  $n = m$ , quando temos  $\delta_{m,n} = 1$ . Caso contrário  $\delta_{m,n} = 0$ , o que anularia todo termo da soma. Agora, devemos considerar dois casos:

- (i) Quando tivermos  $m = n$ ;
- (ii) Quando tivermos  $m \neq n$ .

Para  $m = n$ , o somatório em (19) reduz-se a  $a_m(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})$ , logo

$$E_n^{(1)} = \int \overline{\psi_n^{(0)}} H_1 \psi_n^{(0)} dr := \langle H_1 \rangle_{nn}, \tag{20}$$

onde  $\langle H_1 \rangle$  é valor esperado do operador  $H_1$ . Inicialmente, na equação (8), supomos que  $E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \dots$ . Como estamos interessados em correções de primeira ordem, faremos a aproximação (para  $\lambda = 1$ )  $E_n \cong E_n^{(0)} + E_n^{(1)}$ . Substituindo a expressão (20) na aproximação, teremos

$$E_n \cong E_n^{(0)} + \langle H_1 \rangle_{nn}, \tag{21}$$

o que nos mostra a correção de primeira ordem para a energia do sistema não perturbado  $E_n^{(0)}$ , representado pelo valor esperado  $\langle H_1 \rangle_{nn}$  do operador  $H_1$ . Caso  $m \neq n$ , teremos

$$a_m(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = - \int \overline{\psi_m^{(0)}} H_1 \psi_n^{(0)} dr,$$

ou seja,

$$a_m = \frac{\langle H_1 \rangle_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad , \quad m \neq n. \tag{22}$$

Considerando a equação (14), trocando o índice  $i$  por  $m$ , teremos

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} a_m \psi_m^{(0)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle H_1 \rangle_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}. \tag{23}$$

A fórmula em (22) que define  $a_m$  nos permite encontrar todos os coeficientes  $a_m$  da equação (23), exceto o coeficiente  $a_n$ , quando  $m = n$ . O que se faz neste caso é normalizar a função de onda  $\psi_n$ , ou seja,  $\int \overline{\psi_n} \psi_n dr = 1$ . Como  $\psi_n = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \psi_n^{(k)}$ , conforme (7), temos

$$\int \overline{\left(\sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \psi_n^{(k)}\right)} \left(\sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \psi_n^{(k)}\right) dr = 1,$$

expandindo os somatórios obtemos

$$\int (\overline{\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots}) (\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots) dr = 1,$$

ou equivalentemente,

$$\int \overline{\psi_n^{(0)}} \psi_n^{(0)} + \lambda \overline{\psi_n^{(0)}} \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \overline{\psi_n^{(0)}} \psi_n^{(2)} \dots + \lambda \overline{\psi_n^{(1)}} \psi_n^{(0)} + \lambda^2 \overline{\psi_n^{(1)}} \psi_n^{(1)} + \lambda^3 \overline{\psi_n^{(1)}} \psi_n^{(2)} \dots + \lambda^2 \overline{\psi_n^{(2)}} \psi_n^{(0)} + \lambda^2 \lambda \overline{\psi_n^{(2)}} \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \lambda^2 \overline{\psi_n^{(2)}} \psi_n^{(2)} + \dots dr = 1.$$

Pondo os  $\lambda$ 's em evidência, resulta que

$$\begin{aligned} & \left[ \int \overline{\psi_n^{(0)}} \psi_n^{(0)} dx \right] + \lambda \left[ \int \overline{\psi_n^{(0)}} \psi_n^{(1)} + \overline{\psi_n^{(1)}} \psi_n^{(0)} dx \right] \\ & + \lambda^2 \left[ \int \overline{\psi_n^{(0)}} \psi_n^{(2)} \overline{\psi_n^{(1)}} \psi_n^{(1)} \overline{\psi_n^{(2)}} \psi_n^{(0)} dx \right] + \dots = 1. \end{aligned}$$

Como  $\lambda$  é arbitrário e  $\lambda \neq 0$ , os coeficientes das diferentes potências de  $\lambda$  devem ser nulos para que a condição de normalização da função de onda seja satisfeita. Dessa forma, temos

$$\begin{aligned} \int \overline{\psi_n^{(0)}} \psi_n^{(1)} + \overline{\psi_n^{(1)}} \psi_n^{(0)} dx &= 0 \\ \int \overline{\psi_n^{(0)}} \psi_n^{(2)} \overline{\psi_n^{(1)}} \psi_n^{(1)} \overline{\psi_n^{(2)}} \psi_n^{(0)} dx &= 0 \\ &\vdots \end{aligned} \tag{24}$$

A informação de que  $\psi_n^{(1)} = \sum a_m \psi_m^{(0)}$  nos permite substituí-la na primeira equação (24), o que nos resulta

$$\int \left\{ \overline{\psi_n^{(0)}} \sum a_m \psi_m^{(0)} + \left( \sum \overline{a_m \psi_m^{(0)}} \right) \psi_n^{(0)} \right\} dx = 0.$$

Como a integral da soma é a soma das integrais, pois a integral é um operador linear, além do fato de que os termos  $a_m$  são constantes, nos permite escrever a integral como

$$\sum a_m \int \overline{\psi_n^{(0)}} \psi_m^{(0)} dx + \sum \overline{a_m} \int \overline{\psi_m^{(0)}} \psi_n^{(0)} dx = 0.$$

Logo, temos

$$\sum a_m \delta_{m,n} + \sum \overline{a_m} \delta_{m,n} = 0.$$

Se  $m = n$ , ao expandirmos os somatórios, teremos  $\overline{a_n} + a_n = 0$  ou  $2 \operatorname{Re}(a_n) = 0$ , ou seja, a parte real de  $a_n$  deve ser nula, de modo que seja um número puramente imaginário, ao qual representamos por  $a_n = i\alpha$ ,  $\alpha \in \mathbb{R}$ . Fazemos uso desse fato e das expressões (7) e (22), definimos  $\psi_n$  como

$$\begin{aligned} \psi_n &\approx \psi_n^{(0)} + \lambda \left( a_n \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{\langle H_1 \rangle_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \right) \\ &= \psi_n^{(0)} + \lambda i\alpha \psi_n^{(0)} + \lambda \sum_{m \neq n} \frac{\langle H_1 \rangle_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \\ &= (1 + i\alpha\lambda) \psi_n^{(0)} + \lambda \sum_{m \neq n} \frac{\langle H_1 \rangle_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}. \end{aligned}$$

Entretanto, como estamos considerando aproximações de primeira ordem em  $\lambda$ , podemos supor que  $1 + i\alpha\lambda \approx e^{i\alpha\lambda}$ . De fato, basta considerar a expansão em série de Taylor da função analítica complexa  $x \mapsto e^{i\alpha\lambda}$  por  $e^{i\alpha\lambda} = \sum_{k=0}^{\infty} (i\alpha\lambda)^k / k!$ . Logo, a equação acima, tomando  $\lambda = 1$  (ou seja, considerando a perturbação máxima, o que também torna-se matematicamente mais conveniente), assume a forma

$$\psi_n \approx e^{i\alpha} \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{\langle H_1 \rangle_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}.$$

Além disso, para mantermos a ortogonalidade da função  $\psi_n$ , devemos ter  $a_n = i\alpha = 0$ . Logo, o sistema perturbado fica

$$\psi_n \approx \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)},$$

onde  $\psi_n^{(1)}$  é dado por (23).  $\psi_n^{(1)}$  é a correção de primeira ordem aplicada à função de onda do sistema não perturbado  $\psi_n^{(0)}$ . Continuemos o processo afim de encontrar a 2ª correção da energia. Consideremos a equação (13), multiplicando a equação toda por  $\psi_m^{(0)}$  e integrando no espaço todo, e temos

$$\int \psi_m^{(0)} H_0 \psi_n^{(2)} dr - \int \psi_m^{(0)} E_n^{(0)} \psi_n^{(2)} dr = \int \psi_m^{(0)} E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} dr + \int \psi_m^{(0)} E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} dr - \int \psi_m^{(0)} H_1 \psi_n^{(1)} dr. \quad (25)$$

Observemos agora que o operador  $\langle \bar{\psi} | \mathbf{x}(t) | \psi \rangle = \int \bar{\psi} \mathbf{x}(t) \psi dr$  é hermitiano, ou seja, comuta com seu operador adjunto. De fato, temos

$$\begin{aligned} \langle \psi_m^{(0)} | H_0 | \psi_n^{(2)} \rangle &= \overline{\langle \psi_n^{(2)} | H_0 | \psi_m^{(0)} \rangle} = \overline{\langle \psi_n^{(2)} | H_0 \psi_m^{(0)} \rangle} = \overline{\langle \psi_n^{(2)} | E_m^{(0)} \psi_m^{(0)} \rangle} \\ &= \overline{E_m^{(0)} \langle \psi_n^{(2)} | \psi_m^{(0)} \rangle} = E_m^{(0)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle. \end{aligned}$$

Logo, utilizando da condição de ortonormalidade das funções de onda,

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(2)}) \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle = E_n^{(2)} \delta_{m,n} + E_n^{(1)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle - \langle \psi_m^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(1)} \rangle.$$

Para  $m = n$ , o lado esquerdo da igualdade acima é nulo, e desta forma obtemos

$$E_n^{(2)} = -E_n^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(1)} \rangle. \quad (26)$$

Pela condição de normalidade de  $\psi_n^{(0)}$ , tem-se que  $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0$ . Assim, considerando também a correção de primeira ordem (23) em (26), temos

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle H_1 \rangle_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \langle \psi_n^{(0)} | H_1 | \psi_m^{(0)} \rangle, \quad (27)$$

desde que os coeficientes  $a_m$  em (22) são constantes e podem sair pra fora da integral. Como  $H_1$  é hermitico, denotando  $\beta = \langle \psi_m^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle$ , vale que  $\langle \psi_m^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle \langle \psi_n^{(0)} | H_1 | \psi_m^{(0)} \rangle = \beta \bar{\beta} = |\beta|^2$ , e assim

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle H_1 \rangle_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (28)$$

Considerando (8), a correção de 2ª ordem para a energia do sistema não perturbado  $E_n^{(0)}$  (para  $\lambda = 1$ ) é dada por  $E_n \cong E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)}$ , ou seja,

$$E_n \cong E_n^{(0)} + \langle H_1 \rangle_{nn} + \sum_{m \neq n} \frac{|\langle H_1 \rangle_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}.$$

A correção de 2ª ordem da função de onda do sistema não perturbado  $\psi_n^{(0)}$ , bem como a correção de 3ª ordem da energia do sistema não perturbado  $E_n^{(0)}$ , são dados na referência [21], página 136. Em [31], Wheeler desenvolve um engenhoso método para determinar correções de ordens mais altas para a energia do sistema não perturbado, incluindo a correção de 4ª ordem e um "caminho" para a correção de 5ª ordem, além de propor a extensão para ordens superiores. Em [5], no capítulo *Stationary Perturbation Theory*, também é possível observar as correções de 3ª, 4ª e 5ª ordens para a energia, bem como uma maneira de representar as correções de energia e de funções de onda de qualquer ordem. Além disso, é demonstrado que, conhecendo-se as funções de onda de até ordem  $k$ , pode-se determinar as correções de energia de até ordem  $2k + 1$ . Entretanto, em [32], é analisada a convergência para as expansões perturbativas em dois exemplos de aplicação, um oscilador anarmônico  $\lambda x^4$  e o efeito Stark para o átomo de Hidrogênio, nos quais, através de testes numéricos, é observado que as expansões perturbativas só convergem para uma faixa relativamente pequena dos coeficientes  $\lambda \in [0, 1]$ . Para contornar esse problema, são usados



aproximantes de Padé no sentido de renormalizar a energia para o oscilador anarmônico  $\lambda x^4$ , e obteve-se erro relativo da ordem de 3,2%. Além disso, Carl M. Bender (por exemplo, [33]) têm vários artigos em que propõe outras formas de aproximação para contornar o problema da divergência.

O tratamento perturbacional para o caso degenerado, ou seja, em que o operador  $H_0$  em (5) possui autovalores degenerados, traz complicações matemáticas, pois nesse caso os denominadores das expressões obtidas para  $\psi_n$  e  $E_n$  poderão ser nulos. Enquanto no caso não-degenerado o autovetor de ordem zero é definido sem nenhuma ambigüidade, no caso degenerado temos autovalores degenerados, ou seja, existe um problema adicional em definir esse autovetor. As combinações lineares de autoestados degenerados de um mesmo nível energético formam um subespaço vetorial do espaço de Hilbert do sistema físico. Ou seja, qualquer combinação linear dos estados  $\psi_n^{(0)}$  é um autoestado de  $H_0$  com o mesmo autovalor. O efeito Stark linear é um caso clássico de tratamento perturbativo degenerado. Um ótimo tratamento da teoria perturbativa para o caso degenerado está em [34].

### 3 O ÁTOMO DE HÉLIO

O átomo de Hélio é um sistema atômico composto por dois elétrons e um núcleo com dois prótons ( $Z = 2$ ), com configuração eletrônica  $1s^2$ . Sistemas atômicos com mais de um elétron são reconhecidos como sistemas atômicos complexos, devido ao grande número de graus de liberdade que as partículas possuem nesses sistemas, e isso provoca inúmeros potenciais de interações entre as partículas, acarretando numa incapacidade de solucionar problemas multieletrônicos de forma exata. Torna-se necessário, portanto, explorar métodos que apresentem soluções para a equação de Schrödinger de forma aproximada. Nesta seção, aplicaremos o método perturbativo para determinar os níveis de energia e as funções de onda para um átomo de Hélio em seu estado fundamental. O átomo de Hélio possui um núcleo com carga  $+2e$  (de maneira geral, a carga nuclear é escrita como  $+Ze$ ). Veja a Figura (1).

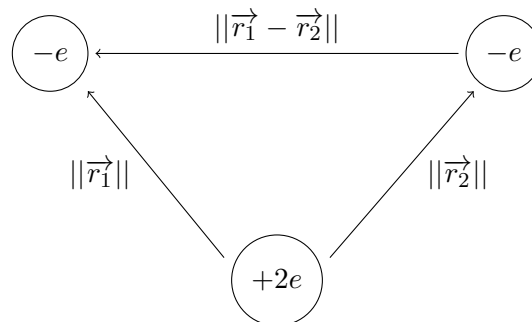


FIGURA 1: Átomo de Hélio

Uma das justificativas para o qual não é possível solucionar a equação de Schrödinger de forma exata para o átomo de Hélio, e justifica o fato de utilizarmos um método aproximativo para esse sistema, é devido a existência de mais de dois corpos com interação Coulombiana, o que torna o sistema não-integrável. Dessa forma, não é possível aplicar o método de separação de variáveis. O hamiltoniano eletrônico para o átomo de Hélio, de acordo com (2), é escrito como

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}.$$

Neste caso, vamos considerar necessário supor que o termo contendo  $r_{12}$  em  $H$  é o operador

que corresponde à perturbação  $H_1$ , e escrevemos  $H = H_0 + H_1$ , onde

$$\begin{aligned} H_0 &= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} \\ H_1 &= \frac{e^2}{r_{12}} \end{aligned}$$

Com a representação para o hamiltoniano do sistema com perturbação e sem perturbação, podemos montar a equação de Schrödinger para cada um deles. Para o caso com perturbação teremos  $H\Psi = E\Psi$  e para o caso sem perturbação a equação fica escrita como

$$H_0\Psi_{H_0}^{(0)}(r_1, r_2) = E_{H_0}^{(0)}\Psi_{H_0}^{(0)}(r_1, r_2). \quad (29)$$

Uma solução para a equação (29) pode ser posta na forma

$$\Psi_{H_0}^{(0)}(r_1, r_2) = \psi_{n_1, \ell_1, m_{\ell_1}}^{(0)}(r_1)\psi_{n_2, \ell_2, m_{\ell_2}}^{(0)}(r_2) = \phi(r_1)\gamma(r_2), \quad (30)$$

utilizando o método de separação de variáveis, onde os subíndices  $n_i \in \mathbb{N}$ ,  $\ell_i = 0, 1, \dots, n_i - 1$  e  $m_{\ell_i} = 0, \pm\ell, \pm(\ell - 1), \dots$  denotam os números quânticos principal, angular e magnético, respectivamente. O quarto número quântico, spin  $s \in \{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\} \cong \mathbb{Z}_2$ , não é determinado pela equação espacial do Hidrogênio. Quando substituirmos esta solução na equação (29), conseguimos separá-las em duas outras, ou seja,  $H_0\phi(r_1)\gamma(r_2) = E_{H_0}^{(0)}\phi(r_1)\gamma(r_2)$ , que equivale à

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1} \right\}\phi(r_1)\gamma(r_2) + \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_2} \right\}\phi(r_1)\gamma(r_2) = E_{H_0}^{(0)}\phi(r_1)\gamma(r_2). \quad (31)$$

O método de separação de variáveis permite reduzir o problema (29) de uma equação diferencial parcial, com a suposição de (30), em duas equações diferenciais ordinárias, sendo cada uma delas independente. Observemos que na equação acima, todo lado esquerdo corresponde à soma de dois termos, sendo um para cada componente do Hamiltoniano do sistema. Podemos considerar a energia total do sistema,  $E_{H_0}^{(0)}$  constante, pelo princípio da conservação da energia, e assim é possível separarmos a energia total do sistema como a energia total para o elétron 1, somada com a energia total para o elétron 2, ou seja,  $E_{H_0}^{(0)} = E_{r_1} + E_{r_2}$ . Além disso, multiplicamos toda a equação (31) por  $1/(\phi(r_1)\gamma(r_2))$  de forma que

$$\frac{1}{\phi(r_1)}\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1} \right\}\phi(r_1) + \frac{1}{\gamma(r_2)}\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_2} \right\}\gamma(r_2) = E_{r_1} + E_{r_2}. \quad (32)$$

Logo, a equação (32) é soma de duas outras que são independentes entre si. Dessa forma, podemos separá-las de forma a obter uma equação para o elétron 1 e outra para o elétron 2, ou seja

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1} \right\}\phi(r_1) = E_{r_1}\phi(r_1) \quad \text{e} \quad \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_2} \right\}\gamma(r_2) = E_{r_2}\gamma(r_2).$$

Aliás, ambas as equações acima são exatamente iguais à equação de Schrödinger para o átomo de Hidrogênio, diferindo apenas quanto ao índice das micropartículas, os valores apropriados para a massa reduzida  $\mu$  e quanto ao número atômico do átomo de Hélio. No mais, as soluções para as equações acima são funções hidrogênicas e, portanto, a solução  $\Psi_{H_0}^{(0)}(r_1, r_2)$  procurada será o produto de funções hidrogênicas no estado fundamental

$$\psi_{i00}^{(0)}(r_i) = \pi^{-1/2}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}e^{-Zr_i/a_0} \quad (33)$$

de forma que

$$\Psi_{H_0}^{(0)}(r_1, r_2) = \psi_{100}^{(0)}(r_1)\psi_{100}^{(0)}(r_2) = \pi^{-1} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 e^{-\frac{Z}{a_0}(r_1+r_2)}, \quad (34)$$

em que  $a_0 \simeq 0,0529nm$  é conhecido como *primeiro raio de Bohr*. De acordo com a teoria de Bohr, no estado fundamental do átomo de Hidrogênio, o elétron estaria numa distância aproximada de  $0,0529nm$  do próton e ambos girando em torno do centro de massa do sistema. Esta função é a função para o átomo de Hélio no estado fundamental sem perturbação. Entretanto, observemos que o valor de  $a_0$  que aparece em (34) não é exatamente o raio de Bohr do átomo de Hidrogênio, mas um raio de Bohr  $a_0$  onde a massa reduzida  $\mu$  do átomo de Hidrogênio foi substituída pela massa reduzida do átomo de Hélio.

Por outro lado, como esta solução é o produto de duas funções hidrogênicas, uma para cada elétron do átomo de Hélio, temos que a energia para o elétron  $r_1$  é igual a energia para o elétron  $r_2$ , isto é,  $E_{r_1} = E_{r_2} = E_H$ , onde  $E_H$  é a energia eletrônica do átomo de Hidrogênio tal que  $\mu$  envolve a massa do núcleo de He e  $Z = 2$ . A energia total do elétron é a soma das suas energias cinética e potencial, ou seja,

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{Ze^2}{r}. \quad (35)$$

Por girar ao redor do núcleo do átomo, o elétron sofre uma força centrípeta  $F_C$ , que por sua vez é igual à força de atração eletrostática  $F_A$  entre o elétron e o núcleo do átomo. Por definição, sabemos que  $F_C$  e  $F_A$ , considerando-se o potencial de Coulomb  $U = -Ze^2/r$ , são dadas por  $F_C = mv^2/r$  e  $F_A = Ze^2/r^2$ . Logo,  $mv^2/r = Ze^2/r^2$  e a energia em (35) pode ser escrita como  $E = -Ze^2/2r$ . Levando-se em conta a expressão para o raio orbital  $r = (n^2/Z)(\hbar^2/\mu e^2)$ , onde  $\mu$  é a massa reduzida, podemos escrever a energia total do elétron como  $E_n = -(\mu Z^2 e^4)/(2n^2 \hbar^2)$ . Logo, temos  $E_H = E_n$ . Como  $a_0 = \hbar^2/(\mu e^2)$ , temos

$$E_{r_i} = -\frac{e^2 Z^2}{2n_i^2 a_0}, \quad (36)$$

com  $Z = 2$  para o átomo de Hélio. Portanto, podemos definir  $E_{H_0}^{(0)} = E_{r_1} + E_{r_2}$ , a energia do átomo de He desprezando a repulsão intereletrônica, como

$$E_n^{(0)} = E_{r_1} + E_{r_2} = -\frac{e^2 Z^2}{2n_1^2 a_0} - \frac{e^2 Z^2}{2n_2^2 a_0} = -\frac{Z^2}{2} \left( \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \frac{e^2}{a_0}, \quad (37)$$

onde  $n_1, n_2 \cong 1, 2, 3, \dots$ . Conforme a literatura (por exemplo, [1, 20]), temos  $\frac{1}{2}e^2/a_0 \cong 13,6 eV$ . Além disso,  $Z = 1$  para o átomo de Hidrogênio e o número quântico  $n$  no estado fundamental é igual à 1. Sendo assim,  $E_H = -(Z^2/n^2)(e^2/2a_0) = -13,6 eV$ , e portanto,

$$E_1^{(0)} = -2Z^2 \frac{e^2}{2a_0} \cong 8E_H = -108,8 eV,$$

visto que  $Z = 2$  para o átomo de He. A correção da energia em primeira ordem é dada por (21), isto é

$$E_n \cong E_n^{(0)} + E_n^{(1)},$$

com  $E_n^{(1)} = \langle H_1 \rangle_{nn}$ . Temos  $H_1 = e^2/r_{12}$ . Além disso, o valor esperado da perturbação  $H_1$  no estado fundamental se escreve

$$\langle H_1 \rangle_{11} = \int_{\Omega} \overline{\Psi_{H_0}^{(0)}} H_1 \Psi_{H_0}^{(0)} d\Omega = \frac{Z^6 e^2}{a_0^6 \pi^2} \int_{\Omega} e^{-\frac{2Z}{a_0}(r_1+r_2)} \frac{1}{r_{12}} d\Omega. \quad (38)$$

Na expressão acima, a região de integração  $\Omega$  é a região em coordenadas esféricas para cada um dos elétrons, isto é,

$$\langle H_1 \rangle_{11} = \frac{Z^6 e^2}{a_0^6 \pi^2} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-\frac{2Z}{a_0}(r_1+r_2)} \frac{1}{r_{12}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2. \quad (39)$$

Observe que o ângulo entre os vetores  $r_1$  e  $r_2$  é  $\theta$ , e o sistema de coordenadas esféricas foi escolhido de forma que  $r_1$  coincida com o eixo  $z$  cartesiano, e o ângulo de co-latidade coincida com o ângulo entre os dois vetores. Para fins de cálculo, considerando a integral em  $r_2$ , o termo  $r_{12} = \|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|$  pode ser reescrito como

$$r_{12}^2 = r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\theta_2, \tag{40}$$

o qual usamos o Teorema de Pitágoras generalizado pela Lei dos Cossenos (Observe a Figura (1)). Observe que, se tivéssemos escolhido calcular a integral em  $r_1$ , o surgimento de  $\theta_1$  em (40) em nada afetaria o cálculo da integral. Separadamente, na dependência de  $\theta_1$  e  $\theta_2$ , temos

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{\sin\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_1 d\theta_2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\theta_2}} &= \int_0^\pi \sin\theta_1 d\theta_1 \int_0^\pi \frac{\sin\theta_2 d\theta_2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\theta_2}} \\ &= 2 \int_0^\pi \frac{\sin\theta_2 d\theta_2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\theta_2}}. \end{aligned}$$

Façamos  $d(\cos\theta_2) = -\sin\theta_2$ . Quando  $\theta_2 = \pi$ , teremos  $\cos\pi = -1$ , e quando  $\theta_2 = 0$ , ficamos com  $\cos 0 = 1$ . Assim, temos o intervalo de integração  $[-1, 1]$  definido pela mudança de variáveis. Dessa forma, escrevemos

$$2 \int_0^\pi \frac{\sin\theta_2 d\theta_2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\theta_2}} = -2 \int_{+1}^{-1} \frac{d(\cos\theta_2)}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\theta_2}}. \tag{41}$$

Agora fazemos  $y = r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\theta_2$ , e teremos  $dy = -2r_1r_2d(\cos\theta_2)$ . Quando  $\cos\theta_2 = 1$ , temos  $y = r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2$ , e quando  $\cos\theta_2 = -1$ , temos  $y = r_1^2 + r_2^2 + 2r_1r_2$ . Assim, a integral (41) fica escrita como

$$\begin{aligned} -2 \int_{+1}^{-1} \frac{d(\cos\theta_2)}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\theta_2}} &= \int_{r_1^2+r_2^2-2r_1r_2}^{r_1^2+r_2^2+2r_1r_2} \frac{1}{\sqrt{y}} \frac{dy}{r_1r_2} = \frac{2}{r_1r_2} y^{\frac{1}{2}} \Big|_{r_1^2+r_2^2-2r_1r_2}^{r_1^2+r_2^2+2r_1r_2} \\ &= \frac{2}{r_1r_2} (\sqrt{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1r_2} - \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2}) \\ &= \frac{2}{r_1r_2} (\sqrt{(r_1 + r_2)^2} - \sqrt{(r_1 - r_2)^2}) \\ &= \frac{2}{r_1r_2} (r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|). \end{aligned} \tag{42}$$

Na dependência de  $\phi_1$  e  $\phi_2$ , temos

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi_1 d\phi_2 = \int_0^{2\pi} \left[ \int_0^{2\pi} d\phi_1 \right] d\phi_2 = \int_0^{2\pi} 2\pi d\phi_2 = 4\pi^2. \tag{43}$$

Dessa forma, substituindo o valor das integrais em (42) e (43) na expressão do valor esperado (39), teremos

$$\begin{aligned} \langle H_1 \rangle_{11} &= \frac{Z^6 e^2}{a_0^6 \pi^2} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{8\pi^2}{r_1 r_2} (r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|) e^{-\frac{2Z}{a_0}(r_1+r_2)} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \\ &= \frac{8Z^6 e^2}{a_0^6} \int_0^\infty r_1 e^{-\frac{2Z}{a_0}r_1} dr_1 \underbrace{\int_0^\infty r_2 e^{-\frac{2Z}{a_0}r_2} (r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|) dr_2}_I. \end{aligned} \tag{44}$$

A integral  $I$  acima pode ser repartida em duas, de forma que  $\int_0^\infty = \int_0^{r_1} + \int_{r_1}^\infty$ . De fato, podemos integrar  $r_2$  de 0 à  $r_1$  e de  $r_1$  à  $\infty$ , visto que, em função de  $r_2$ ,  $r_1$  é constante. Ou seja,

$$I = \int_0^{r_1} r_2 e^{-\frac{2Z}{a_0}r_2} (r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|) dr_2 + \int_{r_1}^\infty r_2 e^{-\frac{2Z}{a_0}r_2} (r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|) dr_2. \tag{45}$$

Temos que ter sempre  $|r_1 - r_2| > 0$ , logo, na integral de 0 à  $r_1$ , temos  $r_1 > r_2$ , e assim  $r_1 - r_2 > 0$ , enquanto que na integral de  $r_1$  à  $\infty$  temos  $r_2 > r_1$ , e logo  $r_2 - r_1 > 0$ . Assim, ficamos com

$$I = 2 \int_0^{r_1} r_2^2 e^{-\frac{2Z}{a_0} r_2} dr_2 + 2r_1 \int_{r_1}^{\infty} r_2 e^{-\frac{2Z}{a_0} r_2} dr_2. \quad (46)$$

Levando o resultado obtido em  $I$  na expressão (44), nos deparamos agora com duas integrais, as quais podem ser resolvidas com integração por partes, dadas por

$$\int x e^{ax} dx = \frac{e^{ax}}{a^2} (ax - 1) \quad \text{e} \quad \int x^2 e^{ax} dx = e^{ax} \left( \frac{x^2}{a} - \frac{2x}{a^2} + \frac{2}{a^3} \right). \quad (47)$$

Fazendo  $a = 2Z/a_0$ , levando-se em conta o sinal de menos das exponenciais em (46) e que  $\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{x^n}{e^x} = 0$ , para todo  $n \in \mathbb{N}$ , temos que as integrais em (46) ficam

$$\begin{aligned} I &= 2 \left( \frac{2}{a^3} + e^{-ar_1} \left( -\frac{r_1^2}{a} - \frac{2r_1}{a^2} - \frac{2}{a^3} \right) \right) + 2r_1 \frac{(1 + ar_1)}{a^2} e^{-ar_1} \\ &= \frac{4}{a^3} + e^{-ar_1} \left( -\frac{4}{a^3} - \frac{2r_1}{a^2} \right). \end{aligned} \quad (48)$$

Levando (48) na expressão integral em (44), temos

$$\begin{aligned} \langle H_1 \rangle_{11} &= \frac{8Z^6 e^2}{a_0^6} \int_0^{\infty} r_1 e^{-ar_1} \left( \frac{4}{a^3} + e^{-ar_1} \left( -\frac{4}{a^3} - \frac{2r_1}{a^2} \right) \right) dr_1 \\ &= \frac{8Z^6 e^2}{a_0^6} \left( \frac{4}{a^3} \int_0^{\infty} r_1 e^{-ar_1} dr_1 - \frac{4}{a^3} \int_0^{\infty} r_1 e^{-2ar_1} dr_1 - \frac{2}{a^2} \int_0^{\infty} r_1^2 e^{-2ar_1} dr_1 \right) \\ &= \frac{8Z^6 e^2}{a_0^6} \left( \frac{4}{a^3} \frac{1}{a^2} - \frac{4}{a^3} \frac{1}{4a^2} - \frac{2}{a^2} \frac{2}{8a^3} \right) \\ &= \frac{5}{4} Z \frac{1}{2} \frac{e^2}{a_0}, \end{aligned} \quad (49)$$

desde que  $a = 2Z/a_0$ . Conforme a literatura, temos  $\frac{1}{2} e^2/a_0 \cong 13,6 \text{ eV}$ , isto é, a energia do estado fundamental do átomo de Hidrogênio, o que permite descrever a correção para a energia  $E_1^{(1)}$  como

$$E_1^{(1)} = \langle H_1 \rangle_{11} \cong \frac{5Z}{4} 13,6 \text{ eV} = 17,0 Z \text{ eV}.$$

Em particular, para o átomo de He, temos  $Z = 2$ , e portanto já podemos descrever a correção de primeira ordem para a energia do átomo de Hélio em seu estado fundamental  $n\ell m_\ell = 100$ . Teremos

$$E_{He} = E_1^{(0)} + E_1^{(1)} \cong -108,8 \text{ eV} + 34,0 \text{ eV} = -74,8 \text{ eV}. \quad (50)$$

Experimentalmente, medido com grande precisão em laboratório, a energia eletrônica para o átomo de Hélio em seu estado fundamental [1] é dada por  $E_{exp} = -78.975 \text{ eV}$ . O resultado encontrado para  $E_0$  acima nos revela uma aproximação até razoável, devido ao fato de estarmos realizando uma perturbação de primeira ordem. De acordo com [20], já foram realizadas correções de até a décima terceira ordem para a energia, obtendo resultados extremamente precisos. As correções para a energia em terceira ordem são dadas por

$$E_{He} \approx E_1^{(0)} + E_1^{(1)} + E_1^{(2)} + E_1^{(3)} \cong -108.8 \text{ eV} + 34.0 \text{ eV} - 4.3 \text{ eV} + 0.1 \text{ eV} = -79.0 \text{ eV},$$

que difere muito pouco do valor experimental. Na medida em que são calculadas as correções em diferentes ordens para a energia, os resultados apontam uma oscilação discreta para o resultado conhecido experimentalmente, convergindo para o resultado conhecido na medida em que as correções de ordens são aumentadas.

## 4 CONSIDERAÇÕES SOBRE SPIN E O PRINCÍPIO DA EXCLUSÃO DE PAULI

Átomos complexos, com mais de um elétron, por conta do grande número de graus de liberdade, não tem soluções exatas, como já vimos no caso do átomo de Hélio. O conceito de partículas quânticas idênticas, isto é, a operação de trocar uma pela outra não resulta em efeito físico no sistema ao qual pertencem, está intrinsecamente ligado à sistemas de átomos complexos. O tratamento exato na teoria de Schrödinger apenas tem resultados para o átomo monoelétrônico do Hidrogênio. O problema se dá quando se têm átomos complexos, como o átomo de Hélio, em que aparece um termo de repulsão da forma  $1/r_{12}$ . Como veremos, o átomo de Lítio, que tem configuração eletrônica  $1s^2 2s$ , têm três termos de repulsão, nas formas  $1/r_{12}$ ,  $1/r_{13}$  e  $1/r_{23}$ . Torna-se impossível o método de separação de variáveis aplicado na resolução de Schrödinger para o átomo de Hidrogênio.

O *spin* do elétron surge como uma influência nos estados quânticos de átomos complexos. O spin de uma partícula se apresenta em quantidades discretas de  $\hbar = 1,055 \times 10^{-34} J s$ , a constante de Planck. A presença do spin do elétron impõe uma regra especial na construção dos estados estacionários de átomos multieletrônicos, que se deve a uma propriedade intrínseca associada a sistemas de partículas idênticas. Essa regra deve ser usada como uma condição adicional para resolver a equação de Schrödinger para átomos complexos [35].

**Princípio da Exclusão de Pauli 1:** *Dois elétrons não podem ocupar um mesmo estado quântico especificado por números quânticos  $(n, \ell, m_\ell, m_s)$ .*

Convém discutir o conceito de indistinguibilidade dos elétrons e introduzir o conceito de simetria de partículas idênticas. Na física clássica, duas partículas idênticas são distinguíveis visto que suas trajetórias podem ser determinadas. O mesmo não ocorre na física quântica, onde apenas podemos indicar a probabilidade de um sistema físico estar numa dada região do espaço. Num sistema com duas partículas, por exemplo, é possível separar diferentes estados identificados por diferentes colisões, mas não é possível identificar as partículas detectadas após a colisão. Dessa forma, temos a identidade da densidade de probabilidade, isto é,  $|\Psi(x_1, x_2, t)|^2 = |\Psi(x_2, x_1, t)|^2$ , onde  $x_1$  e  $x_2$  indicam as partículas (elétrons) 1 e 2. Se considerarmos 2 detectores, a probabilidade da partícula 1 atingir o detector 1, por exemplo, não se altera quando as partículas 1 e 2 são trocadas de posição. Em outro sentido,  $x_1$  e  $x_2$  atuariam como variáveis mudas. Mais precisamente,  $|\Psi|^2$  não deve se alterar quando se trocam as variáveis espaciais e spin de posição na função de onda. O estado das duas partículas pode assim satisfazer uma condição de *troca simétrica*,

$$\Psi(x_1, x_2, t) = +\Psi(x_2, x_1, t), \quad (51)$$

ou, uma condição de *troca anti-simétrica*

$$\Psi(x_1, x_2, t) = -\Psi(x_2, x_1, t). \quad (52)$$

Assim, a simetria e a anti-simetria das funções de onda  $\Psi$  devem ser tomadas como uma condição adicional na solução da equação de Schrödinger. Partículas idênticas que satisfazem (51) são denominadas *bósons* e as que satisfazem (52) são denominadas *férmions*. Podemos reformular o princípio da exclusão de Pauli, e segue dele que os elétrons são classificados como férmions.

**Princípio da Exclusão de Pauli 2:** *A função de onda para um sistema de elétrons deve ser anti-simétrica na troca de quaisquer conjuntos de variáveis espaciais e spin*

Vamos considerar o átomo de Hélio tendo em conta o spin do elétron e o princípio da exclusão de Pauli. Uma solução para funções de onda de uma única partícula, especificamente o átomo de Hidrogênio, tem a forma

$$\Psi_{n,\ell,m_\ell,m_s}(r, \theta, \phi, m_s) = \psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \phi)\varphi(m_s), \quad (53)$$

com  $\psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \phi) = R_{n,\ell}(r)Y_\ell^{m_\ell}(\theta, \phi)$ , onde  $R_{n,\ell}$  é a função radial, definida em termos de polinômios de Laguerre, e  $Y_\ell^{m_\ell}$  são funções harmônicas esféricas, e, além disso,  $\varphi(m_s)$  corresponde ao spin eletrônico que assume somente os valores discretos  $m_s = \frac{1}{2}$  ou  $m_s = -\frac{1}{2}$ . Como o Hamiltoniano não depende do spin, ou seja,  $H\Psi = H[\psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \phi)\varphi(m_s)] = \varphi(m_s)H[\psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \phi)]$ , podemos descrever os autoestados para um sistema com duas partículas como

$$\psi_{n,\ell,m_\ell}^{(1)}\psi_{n,\ell,m_\ell}^{(2)}.$$

Consideremos a notação  $\psi_\alpha(1)\psi_\alpha(2)$  para designar que os elétrons 1 e 2 têm spin na direção  $\uparrow$ , e  $\psi_\beta(1)\psi_\beta(2)$  para designar a direção  $\downarrow$ . Como cada elétron tem dois estados possíveis,  $\uparrow$  ou  $\downarrow$ , as funções de spin para o átomo de Hélio devem ser

$$\psi_\alpha(1)\psi_\alpha(2), \psi_\beta(1)\psi_\beta(2), \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2), \psi_\alpha(2)\psi_\beta(1). \quad (54)$$

Entretanto, a terceira e quarta funções violam o princípio das partículas idênticas. De fato,  $\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)$  indica que o elétron 1 tem direção  $\uparrow$  e que o elétron 2 tem direção  $\downarrow$ , o que pressupõe que podemos distingui-los quanto às suas trajetórias. O caso  $\psi_\alpha(2)\psi_\beta(1)$  é análogo. De outro modo, a terceira e quarta funções não satisfariam as condições de troca simétrica ou anti-simétrica em (51) e (52). Notemos que, se  $\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)$  é uma solução da equação de Schrödinger com autovalor  $E$ , qualquer uma das soluções em (54) tem o mesmo autovalor. Sendo assim, a partir da exigência de anti-simetria, podemos considerar que qualquer combinação linear das soluções em (54) é uma autofunção com autovalor  $E$ . Consideremos

$$\Psi_{\alpha,\beta} = c_1\psi_\alpha(1)\psi_\alpha(2) + c_2\psi_\beta(1)\psi_\beta(2) + c_3\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + c_4\psi_\alpha(2)\psi_\beta(1) \quad (55)$$

uma solução para a equação de Schrödinger. Definimos como  $\hat{P}$  o operador que permuta os elétrons 1 e 2. Para que (55) seja anti-simétrica, devemos garantir que  $\hat{P}\Psi_{\alpha,\beta} = (-1)\Psi_{\alpha,\beta}$ , isto é, que a autofunção  $\Psi_{\alpha,\beta}$  tenha autovalor  $-1$ . Para que isso aconteça, é necessário que  $c_1 = c_2 = 0$  e que  $c_3 = -c_4$ . Supondo  $\psi_\alpha$  e  $\psi_\beta$  ortonormais, teríamos

$$\begin{aligned} 1 &= \int \int_{\tau} |c_4[\psi_\alpha(2)\psi_\beta(1) - \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)]|^2 d\tau \\ &= |c_4|^2 \left[ \int_{\tau_1} |\psi_\beta(1)|^2 d\tau_1 \int_{\tau_2} |\psi_\alpha(2)|^2 d\tau_2 - \int_{\tau_1} \overline{\psi_\alpha(1)\psi_\beta(1)} d\tau_1 \int_{\tau_2} \psi_\alpha(2)\overline{\psi_\beta(2)} d\tau_2 \right. \\ &\quad \left. - \int_{\tau_1} \psi_\alpha(1)\overline{\psi_\beta(1)} d\tau_1 \int_{\tau_2} \overline{\psi_\alpha(2)\psi_\beta(2)} d\tau_2 + \int_{\tau_1} |\psi_\alpha(1)|^2 d\tau_1 \int_{\tau_2} |\psi_\beta(2)|^2 d\tau_2 \right] \\ &= |c_4|^2(1 + 0 + 0 + 1), \end{aligned}$$

onde  $\tau_1$  e  $\tau_2$  são as regiões de integração dos elétrons 1 e 2, respectivamente. Resolvendo para  $c_4$ , temos como solução  $c_4 = 1/\sqrt{2}$ . Portanto, temos como solução anti-simétrica

$$\Psi_{\alpha,\beta} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_\alpha(1) & \psi_\beta(1) \\ \psi_\alpha(2) & \psi_\beta(2) \end{vmatrix}. \quad (56)$$

Observe que, se  $\alpha$  e  $\beta$  se referem aos mesmos números quânticos, pelas propriedades do determinante, a função se anularia. De outra forma, dois elétrons não podem ocupar o mesmo lugar, logo a função satisfaz o princípio da exclusão de Pauli. Uma generalização natural da função (56) é

$$\Psi_{\alpha_1,\alpha_2,\dots,\alpha_n} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_{\alpha_1}(1) & \psi_{\alpha_2}(1) & \dots & \psi_{\alpha_n}(1) \\ \psi_{\alpha_1}(2) & \psi_{\alpha_2}(2) & \dots & \psi_{\alpha_n}(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_{\alpha_1}(n) & \psi_{\alpha_2}(n) & \dots & \psi_{\alpha_n}(n) \end{vmatrix}, \quad (57)$$

para o caso de átomos com  $n$  elétrons. Essas expressões são conhecidas como *determinantes de Slater*, e satisfazem a condição de anti-simetria para um átomo multieletrônico (Veja mais detalhes, por exemplo, em [3, 6, 19]).

Observe que para o átomo de Hélio, embora possua dois elétrons, não foi evocado o princípio da exclusão de Pauli na seção (3). Isso deve-se ao fato de que, se acrescentássemos o fator spin e o princípio da exclusão ao átomo de Hélio, teríamos a função de onda  $\Psi_n^{(0)}$  dada por (56), e portanto a correção de energia  $E_n^{(1)} = \int |\Psi_n^{(0)}|^2 H_1 d\Omega$  seria exatamente igual à expressão (38).

## 5 O ÁTOMO DE LÍCIO

O átomo de Lítio é um sistema atômico composto por três elétrons e um núcleo com três prótons ( $Z = 3$ ), com configuração eletrônica  $1s^2 2s$ . Por (2), o Hamiltoniano eletrônico para o átomo de Lítio é descrito por

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_3^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} - \frac{Ze^2}{r_3} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{13}} + \frac{e^2}{r_{23}},$$

onde  $\mu$  denota a massa reduzida do elétron,  $r_1, r_2$  e  $r_3$  denotam a posição de cada elétron e  $r_{12}, r_{13}$  e  $r_{23}$  é a distância entre os elétrons correspondentes nos subíndices. Analogamente ao problema do átomo de Hélio, o fato de haver mais de dois corpos com interação Coulombiana torna o sistema não-integrável, e não permite aplicar o método de separação de variáveis. Veja a figura (2).

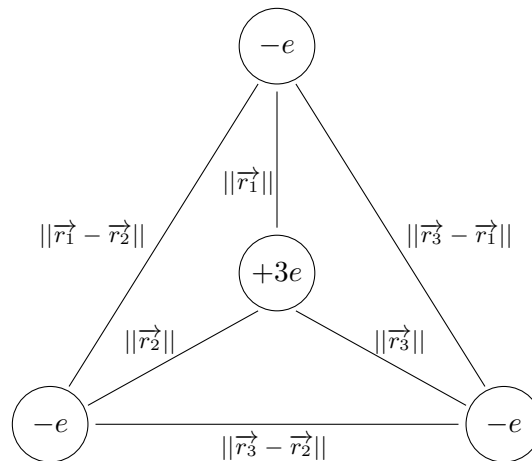


FIGURA 2: Átomo de Lítio

Adotaremos o método perturbativo, discutido na seção (2), de forma similar ao átomo de Hélio. Os três últimos termos do operador  $H$  constituem o termo perturbativo do problema. Da mesma forma, denotaremos  $H_0$  como o Hamiltoniano sem perturbação e  $H_1$  o termo perturbativo. Sendo assim,  $H_0$  é a soma de três Hamiltonianos hidrogenóides, um para cada elétron, sem incluir o spin. Uma solução para a equação de Schrödinger, para o Hamiltoniano do sistema sem perturbação,  $H_0$ , será o produto de três funções hidrogenóides no estado fundamental, de modo análogo ao obtido pelo método de separação de variáveis para o átomo de Hélio em (34), onde substituímos a massa reduzida  $\mu$  do átomo de Hélio pela massa reduzida do átomo de Lítio. Logo, a autofunção  $\psi_n^{(0)}$ , associada ao nível não-degenerado de energia  $E_n^{(0)}$ , para  $H_0$ , é uma combinação linear de termos hidrogenóides, tal que  $E_{1s}^{(0)} + E_{1s}^{(0)} + E_{2s}^{(0)}$  é a energia para o autovalor  $E_n^{(0)}$ . Assim, a energia para o átomo de Lítio, desprezando a repulsão intereletrônica, é dada por

$$E_n^{(0)} = E_{1s}^{(0)} + E_{1s}^{(0)} + E_{2s}^{(0)} = -\frac{e^2 Z^2}{2n_1^2 a_0} - \frac{e^2 Z^2}{2n_2^2 a_0} - \frac{e^2 Z^2}{2n_3^2 a_0} = -\frac{Z^2}{2} \left( \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} + \frac{1}{n_3^2} \right) \frac{e^2}{a_0},$$



conforme (37). Levando em conta que  $Z = 3$  para o átomo de Lítio, que  $\frac{1}{2}e^2/a_0 \cong 13,6 eV$ , e a configuração eletrônica do Lítio, temos que

$$E_1^{(0)} \cong -9 \cdot \left( \frac{1}{1^2} + \frac{1}{1^2} + \frac{1}{2^2} \right) \cdot 13,6 eV = -275,5 eV.$$

Os autovalores de  $H_0(N, Z) := -\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i}$ , no espaço das funções  $\Psi : (\mathbb{R}^3 \times \mathbb{Z}_2)^N \mapsto \mathbb{C}$  que satisfazem a condição de anti-simetria, são dados por  $E = \sum_{i=1}^N E_{r_i}$ , onde  $E_{r_i}$  é dado por (36). Esse resultado é dado como teorema em [26], que também descreve uma generalização para os autoespaços do sistema. Denotaremos a função hidrogênica no estado fundamental por  $1s(i)$ , onde  $i = 1, 2, 3$  refere-se aos elétrons do átomo de Lítio, ou seja,

$$\psi_{1s}^{(0)} = \pi^{-1/2} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr_i/a_0} = 1s(i). \quad (58)$$

Além disso, denotaremos a função hidrogênica para o estado  $\psi_{200}$  (Veja, por exemplo, [3, 4]) como  $2s(i)$ , ou seja,

$$\psi_{2s}^{(0)} = \frac{1}{4} (2\pi)^{-1/2} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left( 2 - \frac{Zr_i}{2a_0} \right) e^{-Zr_i/a_0} = 2s(i). \quad (59)$$

Para que se cumpra o princípio da exclusão de Pauli, a configuração eletrônica do Lítio deve ser  $1s^2 2s$ . Assim, de acordo com o determinante de Slater (57), a função de onda  $\psi_n^{(0)}$  de ordem zero para um átomo com 3 elétrons deve ser

$$\psi_n^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s(1) \alpha(1) & 1s(1) \beta(1) & 2s(1) \alpha(1) \\ 1s(2) \alpha(2) & 1s(2) \beta(2) & 2s(2) \alpha(2) \\ 1s(3) \alpha(3) & 1s(3) \beta(3) & 2s(3) \alpha(3) \end{vmatrix}, \quad (60)$$

onde  $\alpha(i)$  indica que o elétron  $i$  tem direção  $\uparrow$  e  $\beta(i)$  indica que o elétron  $i$  tem direção  $\downarrow$ . Dessa forma, desenvolvendo o determinante, cada termo da função de onda  $\psi_n^{(0)}$  tem um produto de duas funções hidrogenóides  $1s$  e uma função hidrogenóide  $2s$ , multiplicado por um fator de spin.

Para obtermos  $E_n^{(1)}$ , precisamos calcular  $\langle H_1 \rangle_{nm}$ , conforme (20). Primeiramente, vamos agrupar os termos de  $\psi_n^{(0)}$  que têm o mesmo fator de spin, ou seja,

$$\begin{aligned} \psi_n^{(0)} &= 6^{-1/2} [1s(1)2s(2)1s(3) - 1s(1)1s(2)2s(3)] \beta(1)\alpha(2)\alpha(3) \\ &+ 6^{-1/2} [1s(1)1s(2)2s(3) - 2s(1)1s(2)1s(3)] \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) \\ &+ 6^{-1/2} [2s(1)1s(2)1s(3) - 1s(1)2s(2)1s(3)] \alpha(1)\alpha(2)\beta(3). \end{aligned}$$

Por questões práticas, vamos denotar por  $a$  a função espacial que multiplica a função de spin  $\beta(1)\alpha(2)\alpha(3)$ . Analogamente, denotemos por  $b$  e  $c$  as funções espaciais que multiplicam, respectivamente, as funções de spin  $\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)$  e  $\alpha(1)\alpha(2)\beta(3)$ . Além disso, denotemos por  $A$  o produto  $a\beta(1)\alpha(2)\alpha(3)$ , e analogamente definimos  $B$  e  $C$ . Dessa forma,

$$\psi_n^{(0)} = a\beta(1)\alpha(2)\alpha(3) + b\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) + c\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) = A + B + C.$$

Temos então

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= \int |\psi_n^{(0)}|^2 H_1 d\Omega = \int |A + B + C|^2 H_1 d\Omega \\ &= \int |A|^2 H_1 d\Omega + \int |B|^2 H_1 d\Omega + \int |C|^2 H_1 d\Omega + \int \bar{A}B H_1 d\Omega + \int \bar{B}C H_1 d\Omega \\ &+ \int \bar{A}C H_1 d\Omega + \int A\bar{B} H_1 d\Omega + \int B\bar{C} H_1 d\Omega + \int A\bar{C} H_1 d\Omega, \end{aligned} \quad (61)$$

onde  $\Omega$  é a região de integração em coordenadas esféricas para cada um dos elétrons. Quando definimos a função de spin em (53), vimos que a variável  $m_s$  assume somente os valores discretos  $\frac{1}{2}$  e  $-\frac{1}{2}$ . Dessa forma, a ortonormalização das autofunções de spin significa que

$$\sum_{m_s=-1/2}^{1/2} |\alpha(m_s)|^2 = 1, \quad \sum_{m_s=-1/2}^{1/2} |\beta(m_s)|^2 = 1, \quad \sum_{m_s=-1/2}^{1/2} \overline{\alpha(m_s)}\beta(m_s) = 0,$$

considerando  $\alpha(m_s) \equiv \alpha(i)$  e  $\beta(m_s) \equiv \beta(i)$  autovalores diferentes. Dessa forma, as últimas seis integrais acima em (61) se anularão e as três primeiras terão as somas sobre o spin iguais a 1. De fato, por exemplo, em

$$\int \overline{AB}H_1d\Omega = \int \int \int \overline{a}b\alpha(1)\overline{\beta(1)}\beta(2)\overline{\alpha(2)}|\alpha(3)|^2H_1dr_1dr_2dr_3,$$

os produtos  $\alpha(1)\overline{\beta(1)}$  e  $\beta(2)\overline{\alpha(2)}$  anulam a integral, enquanto que, por exemplo, em

$$\int |A|^2H_1d\Omega = \int \int \int |a|^2|\beta(1)|^2|\alpha(2)|^2|\alpha(3)|^2H_1dr_1dr_2dr_3,$$

as funções de spin têm quadrado integrável igual à 1. Sendo assim, (61) se tranforma em

$$E_n^{(1)} = \int \int \int |a|^2H_1dr_1dr_2dr_3 + \int \int \int |b|^2H_1dr_1dr_2dr_3 + \int \int \int |c|^2H_1dr_1dr_2dr_3, \quad (62)$$

onde as funções de spin já não aparecem mais. Expandindo  $a, b, c$  nas integrais acima, temos

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= \int \int \int \frac{1}{6}|1s(1)2s(2)1s(3) - 1s(1)1s(2)2s(3)|^2H_1dr_1dr_2dr_3 \\ &+ \int \int \int \frac{1}{6}|1s(1)1s(2)2s(3) - 2s(1)1s(2)1s(3)|^2H_1dr_1dr_2dr_3 \\ &+ \int \int \int \frac{1}{6}|2s(1)1s(2)1s(3) - 1s(1)2s(2)1s(3)|^2H_1dr_1dr_2dr_3 = I_1 + I_2, \end{aligned}$$

onde

$$I_1 = \frac{1}{6} \int \int \int \left[ 2|1s(1)|^2|2s(2)|^2|1s(3)|^2 + 2|1s(1)|^2|1s(2)|^2|2s(3)|^2 + 2|2s(1)|^2|1s(2)|^2|1s(3)|^2 \right] H_1dr_1dr_2dr_3$$

e

$$\begin{aligned} I_2 = \frac{1}{6} \int \int \int \left[ &- |1s(1)|^2|2s(2)\overline{1s(2)}|2s(3)\overline{1s(3)} - |1s(1)|^2|1s(2)\overline{2s(2)}|2s(3)\overline{1s(3)} \\ &- 1s(1)\overline{2s(1)}|1s(2)|^2|2s(3)\overline{1s(3)} - 2s(1)\overline{1s(1)}|1s(2)|^2|1s(3)\overline{2s(3)} \\ &- 2s(1)\overline{1s(1)}|1s(2)\overline{2s(2)}|1s(3)|^2 - 1s(1)\overline{2s(1)}|2s(2)\overline{1s(2)}|1s(3)|^2 \right] H_1dr_1dr_2dr_3. \end{aligned}$$

Lembremos que os orbitais  $1s$  e  $2s$  representam aqui as funções de onda hidrogenóides referentes aos elétrons 1, 2 ou 3, as quais devem ser ortonormais pelos postulados da mecânica quântica. Como  $H_1 = e^2/r_{12} + e^2/r_{13} + e^2/r_{23}$ , a expansão de  $I_1$  terá 9 termos. Podemos diminuir consideravelmente os cálculos sobre as integrais observando as variáveis de integração mudas entre as mesmas. Vamos observar o primeiro termo da expansão de  $I_1$ . Temos

$$\begin{aligned} \int \int \int |1s(1)|^2|2s(2)|^2|1s(3)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} dr_1dr_2dr_3 &+ \int \int \int |1s(1)|^2|2s(2)|^2|1s(3)|^2 \frac{e^2}{r_{13}} dr_1dr_2dr_3 \\ &+ \int \int \int |1s(1)|^2|2s(2)|^2|1s(3)|^2 \frac{e^2}{r_{23}} dr_1dr_2dr_3. \end{aligned}$$

Se permutarmos os índices eletrônicos 1 e 3 na terceira integral, esta se converte na primeira integral e as integrais acima ficam

$$2 \int \int \int |1s(1)|^2 |2s(2)|^2 |1s(3)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} dr_1 dr_2 dr_3 + \int \int \int |1s(1)|^2 |2s(2)|^2 |1s(3)|^2 \frac{e^2}{r_{13}} dr_1 dr_2 dr_3.$$

Procedendo dessa forma, diminuímos de 9 para 2 as integrais a serem calculadas, e temos

$$\begin{aligned} I_1 &= 2 \int |1s(3)|^2 dr_3 \int \int |1s(1)|^2 |2s(2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \int |2s(3)|^2 dr_3 \int \int |1s(1)|^2 |1s(2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} dr_1 dr_2 \\ &= 2 \int \int |1s(1)|^2 |2s(2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \int \int |1s(1)|^2 |1s(2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} dr_1 dr_2, \end{aligned} \quad (63)$$

onde consideramos a ortonormalidade das funções de onda. Um processo análogo se faz para as integrais de  $I_2$ , permutando os índices eletrônicos como variáveis mudas nas integrais, onde diminuímos de 18 para 1 integral a ser calculada. Muitas dessas integrais se anulam pela relação de ortogonalidade das funções de onda. Levando em conta que as funções de onda  $\psi_{1s}^{(0)}$  e  $\psi_{2s}^{(0)}$ , dadas, respectivamente, por (58) e (59), são funções reais, escrevemos  $I_2$  como

$$I_2 = - \int \int 1s(1) 2s(2) \frac{e^2}{r_{12}} 2s(1) 1s(2) dr_1 dr_2. \quad (64)$$

As integrais em (63) são exemplos de *integrais de Coulomb*, denotadas respectivamente por  $J_{1s2s}$  e  $J_{1s1s}$ , enquanto a integral em (64) é conhecida como *integral de Intercâmbio*, denotada por  $K_{1s2s}$  (Veja, por exemplo, [3, 5]). Assim, podemos descrever  $E_n^{(1)}$  como

$$E_n^{(1)} = 2J_{1s2s} + J_{1s1s} - K_{1s2s}. \quad (65)$$

Para a clareza do texto, as integrais  $J_{1s2s}$ ,  $J_{1s1s}$  e  $K_{1s2s}$  são calculadas na subseção (5.1) abaixo. Resolvêndo-las, temos

$$E_1^{(1)} = 2J_{1s2s} + J_{1s1s} - K_{1s2s} = \left( \frac{5}{8} + \frac{34}{81} - \frac{16}{729} \right) Z \frac{e^2}{a_0}.$$

Desde que o átomo de Lítio tem  $Z = 3$ , e considerando  $\frac{1}{2}e^2/a_0 \cong 13,6 \text{ eV}$ , conforme a literatura, temos então que

$$E_1^{(1)} = \frac{5965}{972} \left( \frac{e^2}{2a_0} \right) \cong 83,5 \text{ eV}.$$

Portanto, a correção de primeira ordem para a energia do átomo de Lítio em seu estado fundamental dá-se por

$$E_{Li} = E_1^{(0)} + E_1^{(1)} \cong -275,5 \text{ eV} + 83,5 \text{ eV} = -192,0 \text{ eV}. \quad (66)$$

Experimentalmente, medido com grande precisão em laboratório, a energia eletrônica para o átomo de Lítio em seu estado fundamental [3] é dada por  $E_{exp} = -203,5 \text{ eV}$ . O resultado encontrado para  $E_0$  acima nos revela uma aproximação não muito razoável, devido ao fato de estarmos realizando uma perturbação de primeira ordem. Para melhorar este resultado, devemos calcular correções de ordens mais elevadas da energia e da função de onda. Na função de onda, isso implicará em outras configurações eletrônicas no determinante de Slater. Em [26], calcula-se os níveis de energia, bem como os erros associados às aproximações, do Lítio ao Neon, ou seja, de  $Z = 3$  à  $Z = 10$ , mostrando a aplicabilidade do método perturbativo para átomos complexos com um maior número de elétrons.

**5.1 VALORAÇÃO DAS INTEGRAIS**  $J_{1s2s}, J_{1s1s}, K_{1s2s}$

As integrais de Coulomb e de Intercâmbio são resolvidas de uma forma geral em [26], página 43, usando transformadas de Fourier, onde tem-se também uma tabela com as transformações para os produtos de funções hidrogenóides. Na página 45, valora-se especificamente as integrais que aqui aparecem para o caso do Lítio.

A integral  $J_{1s1s}$  já tem valor conhecido, conforme (49), quando encontramos  $E_1^{(1)}$  para o átomo de Hélio, em que o termo perturbativo tinha apenas um termo de repulsão intereletrônica  $1/r_{12}$ . Para resolvermos as integrais  $J_{1s2s}$  e  $K_{1s2s}$ , precisamos das funções de onda  $\psi_{1s}^{(0)}$  e  $\psi_{2s}^{(0)}$ , dadas, respectivamente, em (58) e (59). Primeiramente, resolveremos  $J_{1s2s}$ . Temos

$$\begin{aligned} 2J_{1s2s} &= 2 \int_{\Omega} \pi^{-1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 e^{-\frac{2Zr_1}{a_0}} \cdot \frac{1}{32} \pi^{-1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \left(2 - \frac{Zr_2}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{Zr_2}{a_0}} \cdot \frac{e^2}{r_{12}} d\Omega \\ &= \frac{1}{16} \frac{Z^6 e^2}{a_0^6 \pi^2} \int_{\Omega} e^{-\frac{Z}{a_0}(2r_1+r_2)} \frac{1}{r_{12}} \left(4 - 4\frac{Zr_2}{a_0} + \frac{Z^2 r_2^2}{a_0^2}\right) d\Omega \\ &= \underbrace{\frac{1}{4} \frac{Z^6 e^2}{a_0^6 \pi^2} \int_{\Omega} e^{-\frac{Z}{a_0}(2r_1+r_2)} \frac{1}{r_{12}} d\Omega}_{J_1} - \underbrace{\frac{1}{4} \frac{Z^7 e^2}{a_0^7 \pi^2} \int_{\Omega} e^{-\frac{Z}{a_0}(2r_1+r_2)} \frac{r_2}{r_{12}} d\Omega}_{J_2} + \underbrace{\frac{1}{16} \frac{Z^8 e^2}{a_0^8 \pi^2} \int_{\Omega} e^{-\frac{Z}{a_0}(2r_1+r_2)} \frac{r_2^2}{r_{12}} d\Omega}_{J_3}, \end{aligned}$$

onde  $\Omega$  é a região de integração em coordenadas esféricas para cada um dos elétrons. Dessa forma,

$$J_1 = \frac{1}{4} \frac{Z^6 e^2}{a_0^6 \pi^2} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-\frac{Z}{a_0}(2r_1+r_2)} \frac{1}{r_{12}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2.$$

De forma análoga ao caso do átomo de Hélio na seção (3), resolvemos as integrais em  $\theta$  e  $\phi$  separadamente, conforme (42) e (43). Dessa forma, temos

$$J_1 = 2 \frac{Z^6 e^2}{a_0^6} \int_0^\infty r_1 e^{-2\frac{Z}{a_0}r_1} dr_1 \underbrace{\int_0^\infty r_2 e^{-\frac{Z}{a_0}r_2} (r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|) dr_2}_{A_1}. \tag{67}$$

De forma análoga a (45), podemos resolver a integral acima repartindo-a em duas, uma de 0 à  $r_1$ , e outra de  $r_1$  à  $\infty$ , visto que, para  $r_2$ , temos  $r_1$  constante. De forma similar ao método aplicado para resolver (45), diferenciando-se apenas por tomar  $a = Z/a_0$ , temos que  $A_1$  tem o mesmo valor de (48). Portanto,

$$\begin{aligned} J_1 &= 2ae^2 \int_0^\infty r_1 e^{-2ar_1} \left( \frac{4}{a^3} + e^{-ar_1} \left( -\frac{2r_1}{a^2} - \frac{4}{a^3} \right) \right) \\ &= 2a^6 e^2 \left[ \frac{4}{a^3} \int_0^\infty r_1 e^{-2ar_1} dr_1 - \frac{2}{a^2} \int_0^\infty r_1^2 e^{-3ar_1} dr_1 - \frac{4}{a^3} \int_0^\infty r_1 e^{-3ar_1} dr_1 \right] \\ &= 2a^6 e^2 \left[ \frac{4}{a^3} \frac{1}{4a^2} - \frac{2}{a^2} \frac{2}{27a^3} - \frac{4}{a^3} \frac{1}{9a^2} \right] \\ &= \frac{22}{27} Z \frac{e^2}{a_0}. \end{aligned} \tag{68}$$

Em coordenadas esféricas

$$J_2 = -\frac{1}{4} \frac{Z^7 e^2}{a_0^7 \pi^2} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-\frac{Z}{a_0}(2r_1+r_2)} \frac{1}{r_{12}} r_1^2 r_2^3 dr_1 dr_2 \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2.$$

Resolvendo separadamente as integrais em  $\theta$  e  $\phi$ , conforme (42) e (43), temos

$$J_2 = -2 \frac{Z^7 e^2}{a_0^7} \int_0^\infty r_1 e^{-2\frac{Z}{a_0}r_1} dr_1 \underbrace{\int_0^\infty r_2^2 e^{-\frac{Z}{a_0}r_2} (r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|) dr_2}_{A_2}.$$

Novamente repartindo a integral em  $r_2$  em duas partes, fazendo  $a = Z/a_0$ , podemos escrever

$$A_2 = 2 \int_0^{r_1} r_2^3 e^{-ar_2} dr_2 + 2r_1 \int_{r_1}^{\infty} r_2^2 e^{-ar_2} dr_2.$$

Nos deparamos com a integral abaixo, a qual pode ser calculada através de integração por partes. Conforme (47) e

$$\int x^3 e^{ax} dx = e^{ax} \left( \frac{x^3}{a} - \frac{3x^2}{a^2} + \frac{6x}{a^3} - \frac{6}{a^4} \right), \quad (69)$$

temos

$$\begin{aligned} A_2 &= 2 \left( e^{-ar_1} \left( -\frac{r_1^3}{a} - \frac{3r_1^2}{a^2} - \frac{6r_1}{a^3} - \frac{6}{a^4} \right) + \frac{6}{a^4} \right) + 2r_1 e^{-ar_1} \left( \frac{r_1^2}{a} + \frac{2r_1}{a^2} + \frac{2}{a^3} \right) \\ &= \frac{12}{a^4} + e^{-ar_1} \left( -\frac{2r_1^2}{a^2} - \frac{8r_1}{a^3} - \frac{12}{a^4} \right). \end{aligned} \quad (70)$$

Portanto,

$$\begin{aligned} J_2 &= -2a^7 e^2 \left[ \frac{12}{a^4} \int_0^{\infty} r_1 e^{-2ar_1} dr_1 - \frac{2}{a^2} \int_0^{\infty} r_1^3 e^{-3ar_1} dr_1 - \frac{8}{a^3} \int_0^{\infty} r_1^2 e^{-3ar_1} dr_1 - \frac{12}{a^4} \int_0^{\infty} r_1 e^{-3ar_1} dr_1 \right] \\ &= -2a^7 e^2 \left[ \frac{12}{a^4} \frac{1}{4a^2} - \frac{2}{a^2} \frac{6}{81a^4} - \frac{8}{a^3} \frac{2}{27a^3} - \frac{12}{a^4} \frac{1}{9a^2} \right] \\ &= -\frac{150}{81} Z \frac{e^2}{a_0}. \end{aligned} \quad (71)$$

Em coordenadas esféricas

$$J_3 = \frac{1}{16} \frac{Z^8 e^2}{a_0^8 \pi^2} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-\frac{Z}{a_0}(2r_1+r_2)} \frac{1}{r_{12}} r_1^2 r_2^4 dr_1 dr_2 \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2.$$

Resolvendo separadamente as integrais em  $\theta$  e  $\phi$ , conforme (42) e (43), temos

$$J_3 = \frac{1}{2} \frac{Z^8 e^2}{a_0^8} \int_0^{\infty} r_1 e^{-2\frac{Z}{a_0}r_1} dr_1 \underbrace{\int_0^{\infty} r_2^3 e^{-\frac{Z}{a_0}r_2} (r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|) dr_2}_{A_3}.$$

Novamente repartindo a integral em  $r_2$  em duas partes, fazendo  $a = Z/a_0$ , podemos escrever

$$A_3 = 2 \int_0^{r_1} r_2^4 e^{-ar_2} dr_2 + 2r_1 \int_{r_1}^{\infty} r_2^3 e^{-ar_2} dr_2.$$

Usando a integral dada na equação (69) e

$$\int x^4 e^{ax} dx = e^{ax} \left( \frac{x^4}{a} - \frac{4x^3}{a^2} + \frac{12x^2}{a^3} - \frac{24x}{a^4} + \frac{24}{a^5} \right), \quad (72)$$

temos

$$\begin{aligned} A_3 &= 2 \left( e^{-ar_1} \left( -\frac{r_1^4}{a} - \frac{4r_1^3}{a^2} - \frac{12r_1^2}{a^3} - \frac{24r_1}{a^4} - \frac{24}{a^5} \right) + \frac{24}{a^5} \right) + 2r_1 e^{-ar_1} \left( \frac{r_1^3}{a} + \frac{3r_1^2}{a^2} + \frac{6r_1}{a^3} + \frac{6}{a^4} \right) \\ &= \frac{48}{a^5} + e^{-ar_1} \left( -\frac{2r_1^3}{a^2} - \frac{12r_1^2}{a^3} - \frac{36r_1}{a^4} - \frac{48}{a^5} \right). \end{aligned} \quad (73)$$

Portanto,

$$\begin{aligned} J_3 &= \frac{1}{2} a^8 e^2 \left[ \frac{48}{a^5} \int_0^{\infty} r_1 e^{-2ar_1} dr_1 - \frac{2}{a^2} \int_0^{\infty} r_1^4 e^{-3ar_1} dr_1 - \frac{12}{a^3} \int_0^{\infty} r_1^3 e^{-3ar_1} dr_1 - \frac{36}{a^4} \int_0^{\infty} r_1^2 e^{-3ar_1} dr_1 \right. \\ &\quad \left. - \frac{48}{a^5} \int_0^{\infty} r_1 e^{-3ar_1} dr_1 \right] \\ &= \frac{1}{2} a^8 e^2 \left[ \frac{48}{a^5} \frac{1}{4a^2} - \frac{2}{a^2} \frac{24}{243a^5} - \frac{12}{a^3} \frac{6}{81a^4} - \frac{36}{a^4} \frac{2}{27a^3} - \frac{48}{a^5} \frac{1}{9a^2} \right] \\ &= \frac{354}{243} Z \frac{e^2}{a_0}. \end{aligned} \quad (74)$$

Portanto, por (68), (71) e (74), temos

$$2J_{1s2s} = I_1 + I_2 + I_3 = \frac{22}{27}Z\frac{e^2}{a_0} - \frac{150}{81}Z\frac{e^2}{a_0} + \frac{354}{243}Z\frac{e^2}{a_0} = \frac{34}{81}Z\frac{e^2}{a_0}. \tag{75}$$

Vamos agora encontrar o valor da integral  $K_{1s2s}$ . Conforme (58) e (59), temos

$$\begin{aligned} K_{1s2s} &= \int_{\Omega} \pi^{-1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Z}{a_0}r_1} \cdot \frac{1}{4}(2\pi)^{-1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{Z}{a_0}r_2\right) e^{-\frac{Z}{2a_0}r_2} \\ &\quad \times \pi^{-1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Z}{a_0}r_2} \cdot \frac{1}{4}(2\pi)^{-1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{Z}{a_0}r_1\right) e^{-\frac{Z}{2a_0}r_1} \cdot \frac{e^2}{r_{12}} d\Omega \\ &= \frac{1}{32} \frac{Z^6 e^2}{a_0^6 \pi^2} \int_{\Omega} e^{-\frac{3Z}{2a_0}(r_1+r_2)} \left(4 - \frac{2Z}{a_0}(r_1+r_2) + \frac{Z^2}{a_0^2}r_1r_2\right) \frac{1}{r_{12}} d\Omega \\ &= \underbrace{\frac{1}{8} \frac{Z^6 e^2}{a_0^6 \pi^2} \int_{\Omega} e^{-\frac{3Z}{2a_0}(r_1+r_2)} \frac{1}{r_{12}} d\Omega}_{K_1} - \underbrace{\frac{1}{16} \frac{Z^7 e^2}{a_0^7 \pi^2} \int_{\Omega} e^{-\frac{3Z}{2a_0}(r_1+r_2)} (r_1+r_2) \frac{1}{r_{12}} d\Omega}_{K_2} \\ &\quad + \underbrace{\frac{1}{32} \frac{Z^8 e^2}{a_0^8 \pi^2} \int_{\Omega} e^{-\frac{3Z}{2a_0}(r_1+r_2)} \frac{r_1r_2}{r_{12}} d\Omega}_{K_3}. \end{aligned}$$

Colocamos  $K_1$  em coordenadas esféricas, analogamente ao caso anterior para  $J_1$ , e resolvendo separadamente as integrais para  $\theta$  e  $\phi$ , conforme (42) e (43), obtemos

$$K_1 = \frac{Z^6 e^2}{a_0^6} \int_0^{\infty} r_1 e^{-\frac{3Z}{2a_0}r_1} dr_1 \int_0^{\infty} r_2 e^{-\frac{3Z}{2a_0}r_2} (r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|) dr_2. \tag{76}$$

Tomando  $a = 3Z/2a_0$ , a integral sobre  $r_2$  acima é exatamente a mesma em (67), cujo resultado é o mesmo que em (48). Portanto,

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{Z^6 e^2}{a_0^6} \int_0^{\infty} r_1 e^{-ar_1} \left(\frac{4}{a^3} + e^{-ar_1} \left(-\frac{2r_1}{a^2} - \frac{4}{a^3}\right)\right) dr_1 \\ &= \frac{Z^6 e^2}{a_0^6} \left[ \frac{4}{a^3} \int_0^{\infty} r_1 e^{-ar_1} dr_1 - \frac{2}{a^2} \int_0^{\infty} r_1^2 e^{-2ar_1} dr_1 - \frac{4}{a^3} \int_0^{\infty} r_1 e^{-2ar_1} dr_1 \right] \\ &= \frac{Z^6 e^2}{a_0^6} \left[ \frac{4}{a^3} \frac{1}{a^2} - \frac{2}{a^2} \frac{2}{8a^3} - \frac{4}{a^3} \frac{1}{4a^2} \right] \\ &= \frac{80}{243} Z \frac{e^2}{a_0}. \end{aligned} \tag{77}$$

A integral  $K_2$  pode ser dividida em duas partes similares devido à soma  $r_1 + r_2$ . Na primeira, pondo em coordenadas esféricas conforme já fizemos, resolvendo separadamente as integrais para  $\theta$  e  $\phi$ , chegamos em

$$K_2' = -\frac{1}{2} \frac{Z^7 e^2}{a_0^7} \int_0^{\infty} r_1^2 e^{-\frac{3Z}{2a_0}r_1} dr_1 \int_0^{\infty} r_2 e^{-\frac{3Z}{2a_0}r_2} (r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|) dr_2. \tag{78}$$

A segunda integral acima já foi resolvida em (67), diferenciando-se apenas por tomar  $a = 3Z/2a_0$ . Resolvida a segunda integral de (78), a integral resultante é similar à integral resolvida em (77), com cuidado de trocar  $r_1$  por  $r_1^2$  e usar as integrais correspondentes em (47) e (69). Temos então que

$$K_2' = -\frac{1}{2} \frac{Z^7 e^2}{a_0^7} \left[ \frac{4}{a^3} \frac{2}{a^3} - \frac{2}{a^2} \frac{6}{16a^4} - \frac{4}{a^3} \frac{2}{8a^3} \right] = -\frac{200}{729} Z \frac{e^2}{a_0}. \tag{79}$$

A segunda das integrais de  $K_2$  resolve-se de maneira similar à primeira, e obtemos o mesmo valor obtido para  $K_2'$  em (79). Desta forma,

$$K_2 = K_2' + K_2'' = -\frac{400}{729} Z \frac{e^2}{a_0}. \tag{80}$$

Falta-nos resolver  $K_3$ . Analogamente aos casos anteriores, colocando-a em coordenadas esféricas, resolvendo separadamente as integrais para  $\theta$  e  $\phi$ , encontramos

$$K_3 = \frac{1}{4} \frac{Z^8 e^2}{a_0^8} \int_0^\infty r_1^2 e^{-\frac{3Z}{2a_0} r_1} dr_1 \int_0^\infty r_2^2 e^{-\frac{3Z}{2a_0} r_2} (r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|) dr_2.$$

A segunda integral em  $K_3$  já apareceu em  $K_2''$ , e a integral resultante é similar aos casos anteriores resolvidos. Sendo assim, encontramos

$$K_3 = \frac{176}{729} Z \frac{e^2}{a_0}. \quad (81)$$

Portanto, considerando (77), (80) e (81), temos

$$K_{1s2s} = K_1 + K_2 + K_3 = \frac{16}{729} Z \frac{e^2}{a_0}. \quad (82)$$

## 6 CONCLUSÕES

Os trabalhos desenvolvidos por Erwin Schrödinger criaram uma revolução na mecânica quântica, por terem apresentado, com sua famosa equação, uma correspondência entre o formalismo matemático e os procedimentos experimentais aplicados aos fenômenos ondulatórios da mecânica quântica. Além disso, Dirac propôs uma versão relativística da equação de Schrödinger [18], consistente com os princípios de mecânica quântica e a teoria da relatividade de Einstein.

O operador Hamiltoniano para átomos complexos não pode ser resolvido exatamente, exceto quando  $Z = 1$  (átomo de Hidrogênio), por haverem mais de dois corpos com interação Coulombiana, o que torna o sistema não-integrável. Por isso a necessidade de métodos aproximativos para que se encontrem soluções, também de forma aproximada, com um erro aceitável. Apresentamos aqui uma das técnicas aproximativas para ilustrar o procedimento de obtenção de soluções aproximadas para átomos complexos, usando os casos do Hélio ( $Z=2$ ) e do Lítio ( $Z=3$ ). Sobretudo, ressaltamos que as técnicas utilizadas aqui para solucionar a equação de Schrödinger nem sempre são as mais usuais. Os problemas aqui apresentados também são solúveis por meio de processos diferentes da teoria da perturbação, explorando a estrutura matemática contemporânea da mecânica quântica, baseada em um formalismo matemático envolvendo espaços de Hilbert e operadores no espaço do Hilbert (Veja, por exemplo, [2] e [15]). A mecânica quântica é um campo onde já existem muitas teorias consolidadas e muitos problemas ainda não solucionados de forma precisa, devido a sua complexidade matemática.

## REFERÊNCIAS

- [1] D. J. GRIFFITHS, *Introduction to Quantum Mechanics*. Pearson Education, 2nd ed., 2005.
- [2] J. M. F. BASSALO and M. S. D. CATTANI, *Elementos de Física Matemática: Equações Diferenciais Ordinárias, Transformadas e Funções Especiais*, vol. 1. São Paulo: Livraria da Física, Casa Editorial Maluhy e Co, 2010.
- [3] I. N. LEVINE, *Química Cuántica*. Madrid: 5ª ed., Pearson Educación S.A., 2001.
- [4] R. RESNICK and R. EISBERG, *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles*. New York: John Wiley and Sons, 1985.
- [5] D. R. BATES, *Quantum Theory, I. Elements*. New York: Academic Press, 1961.

- [6] P. ATKINS and R. FRIEDMAN, *Molecular Quantum Mechanics*, 4th. ed. New York: Oxford University Press Inc., 2011.
- [7] U. EICHMANN, J. C. BERGQUIST, J. J. BOLLINGER, J. M. GILLIGAN, W. M. ITANO, D. J. WINELAND, and M. G. RAIZEN, "Young's Interference Experiment with Light Scattered from Two Atoms," *Physical Review Letters*, vol. 70, no. 16, pp. 2359–2363, 1993.
- [8] B. J. MOKROSS, "Não-Localidade na Mecânica Quântica," *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 19, no. 1, pp. 136–151, 1997.
- [9] W. HEISENBERG, "Quantum-Theoretical Re-interpretation of Kinematic and Mechanical Relations," *Z. Phys.*, vol. 33, pp. 879–893, 1925.
- [10] E. SCHRODINGER, "Quantisierung als Eigenwertproblem," *Annalen der Physik*, vol. 385, no. 13, pp. 437–490, 1926.
- [11] R. L. RODRIGUES, "Mecânica Quântica na Descrição de Schrödinger," *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 19, no. 1, pp. 68–83, 1997.
- [12] J. F. PEREZ, "Usando a representação de Heisenberg," *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 17, no. 2, 1995.
- [13] C. M. M. CASADO, "A Brief History of the Mathematical Equivalence between the Two Quantum Mechanics," *Lat. Am. J. Phys. Educ.*, vol. 2, May 2008.
- [14] J. VON NEUMANN, *Mathematical Foundations of Quantum Mechanics*, vol. 2. Princeton University Press, 1955.
- [15] R. J. IÓRIO JR, *Tópicos na Teoria da Equação de Schrödinger*, 16<sup>o</sup> Colóquio Brasileiro de Matemática. Rio de Janeiro: IMPA, CNPq, 1987.
- [16] E. M. A. PEIXOTO, "Química Quântica. Parte I: O átomo de hidrogênio," *Revista Química Nova*, Instituto de Química, USP, vol. 1, no. 1, 1978.
- [17] E. M. A. PEIXOTO, "Química Quântica. Parte II: O átomo de hidrogênio," *Revista Química Nova*, Instituto de Química, USP, vol. 1, no. 2, 1978.
- [18] A. MESSIAH, *Quantum Mechanics*, vol. 1 & 2. North-Holland Publishing Company, 1965.
- [19] S. GASIOROWICZ, *Quantum Physics*, 2nd. ed. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1996.
- [20] E. M. A. PEIXOTO, "Teoria da Perturbação," *Revista Química Nova*, Instituto de Química, USP, vol. 1, no. 3, 1978.
- [21] L. D. LANDAU and E. M. LIFSHITZ, *Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory*, 3rd. ed. Pergamon, 1977.
- [22] R. M. DA SILVA, *Soluções para a Equação de Schrödinger*. Monografia, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, CPPP, Ponta Porã, 2013.
- [23] H. M. JAMES and A. SPRAGUE, "On the Ground State of Lithium," *Physical Review*, vol. 49, 1936.
- [24] W. ZENG, L. YING, and P. DING, "Numerical Solutions of the Schrödinger Equation for the Ground Lithium by the Finite Element Method," *Applied Mathematics and Computation*, vol. 153, pp. 685–695, 2004.



- [25] G. TESCHL, *Mathematical Methods in Quantum Mechanics: with Applications to Schrödinger Operators*, vol. 99. Providence, Rhode Island: Graduate Studies in Mathematics - American Mathematical Society, 2009.
- [26] B. D. GODDARD, *Mathematical Analysis of Quantum Chemical Models for Small Atoms*. PhD thesis, Mathematics Department, University of Warwick, 2007.
- [27] W. KOHN, "Two Applications of the Variational Method to Quantum Mechanics," *Physical Review*, vol. 71, no. 9, 1947.
- [28] A. SZABO and N. S. OSTLUND, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. Revised*. McGraw-Hill, 1989.
- [29] A. POPA, "Semiclassical Method for Calculating the Energic Values of Helium, Lithium and Beryllium Atoms," *The European Physical Journal D*, vol. 49, pp. 279–292, 2008.
- [30] A. ANTUNES, A. S. SANTOS, M. F. SILVA, R. RAGI, and V. S. BAGNATO, "Método de Hartree-Fock: Dois Exemplos Analiticamente Solúveis," *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 21, no. 2, pp. 221–232, 1999.
- [31] N. WHEELER, "High-Order Spectral Perturbation." Red College Physics Department, 2000.
- [32] J. R. DE SOUZA and D. COIMBRA, "Análise da Convergência na Teoria da Perturbação Estacionária," *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 26, no. 2, pp. 129–137, 2004.
- [33] C. M. BENDER, F. COOPER, G. S. GURALNIK, and D. H. SHARP, "Strong-Coupling Expansion in Quantum Field Theory," *Physical Review D*, vol. 19, no. 6, pp. 1865–1881, 1979.
- [34] J. J. SAKURAI, *Modern Quantum Mechanics, Revised Edition*. Addison-Wesley Publishing Company, 1994.
- [35] C. R. A. LIMA, "Átomos Complexos." Notas de Aula de Estrutura da Matéria - Universidade Federal de Juiz de Fora/MG, 2005.