

4. CONCLUSÕES

Em conclusão, estes estudos sobre produção de espécies excitadas, no escuro, em processos catalizados por peroxidase "via dióxetanos" quando ela atua oxidativamente ou "via transferência de elétrons" se ela funciona peroxidativamente, constituem certamente importante contribuição para compreensão de fenômenos bioquímicos. Eles alertam os pesquisadores da área biológica para possíveis efeitos deletérios, ou talvez normais, da produção "in vivo" de uma espécie excitada. É interessante notar, por exemplo, que diferentes compostos chamados genericamente de auxinas apresentam atividade hormonal. Esta atividade poderia estar relacionada não com sua estrutura propriamente dita mas com o fato de todas elas, na presença de peroxidase, poderem gerar o produto num estado eletronicamente excitado. Do mesmo modo, a "reversão escura" ou "reversão escura inversa" que ocorre no escuro entre as formas de fitocromo Pr e Pfr poderiam ser dirigidas pela produção de uma espécie excitada gerada enzimaticamente. Por outro lado, as atividades tuberculostática de isoniazida, cancerígena de nitrosaminas, sedativa de clorpromazina, poderiam ser discutidas nesta mesma linha. Evidentemente vários dos sistemas quimiluminescentes estudados em nossos laboratórios, podem constituir a base para o estabelecimento de métodos de dosagem de baixíssimos níveis de peroxidase e de substratos biológicos via media da emissão de luz, em analogia, por exemplo, à utilização do sistema luciferase do vagalume para determinação de ATP e de componentes de outros sistemas bioquímicos dos quais participa.

- ¹ H.B. Dunford e V.S. Stilman, *Coord. Chem. Rev.* **19**, 187 (1976)
- ² G. Cilento, N. Durán, K. Zinner, C.C.C. Vidigal, O.M.M. Faria Oliveira, M. Haun, A. Faljoni, O. Augusto, R. Casadei de Baptista e E.J.H. Bechara, *Photochem. Photobiol.*, no prelo.
- ³ N. Durán, K. Zinner, R. Casadei de Baptista, C.C.C. Vidigal e G. Cilento, *Photochem. Photobiol.* **24**, 383 (1976).
- ⁴ J.W. Hastings e T. Wilson, *Photochem. Photobiol.* **23**, 461 (1976).
- ⁵ F. McCapra, *Acc. Chem. Res.* **9**, 201 (1976).
- ⁶ M.J. Cormier e J.R. Totter, *Ann. Rev. Biochem.* **33**, 431 (1964).
- ⁷ K. Zinner, N. Durán, C.C.C. Vidigal, Y. Shimizu e G. Cilento, *Arch. Biochem. Biophys.* **173**, 58 (1976).
- ⁸ C.C.C. Vidigal e G. Cilento, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **62**, 184 (1975).
- ⁹ O. Augusto e G. Cilento, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **79**, 1238 (1977).
- ¹⁰ N. Durán e A. Faljoni, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, no prelo.
- ¹¹ O.M.M. Faria Oliveira, M. Haun, N. Durán, P.J. O'Brien, C.R. O'Brien, E.J.H. Bechara e G. Cilento, *J. Biol. Chem.*, no prelo.

- ¹² B. Alpert e L. Lindqvist, *Science* **187**, 836 (1975).
- ¹³ M.R. Ejtink e C.A. Ghiron, *Biochemistry* **16**, 5546 (1977).
- ¹⁴ R. Meneghini, M.E. Hoffmann, N. Durán, A. Faljoni e G. Cilento, *Biochim. Biophys. Acta* **518**, 177 (1978).
- ¹⁵ A. Faljoni, M. Haun, M.E. Hoffmann, R. Meneghini, N. Durán e G. Cilento, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **80**, 490 (1978).
- ¹⁶ M. Haun, N. Durán e G. Cilento, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, no prelo.
- ¹⁷ N. Durán, M. Haun, A. Faljoni e G. Cilento, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, no prelo.
- ¹⁸ O. Augusto, G. Cilento e P. Soon-Song, *Sétima Reunião Anual da SBBq, Resumos*, p. C.1, Caxambú (MG), 1978.
- ¹⁹ T. Wilson, em "Chemical Kinetics", série II (D.R. Herschbach, ed.) MTP Int. Rev. Sci., p. 265-322, Butterworth, London, 1976.
- ²⁰ E.H. White, J.D. Miano, C.J. Watkins e E.J. Breaux, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13**, 229 (1974).
- ²¹ P.J. O'Brien, E.J.H. Bechara, C.R. O'Brien, N. Durán e G. Cilento, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **81**, 75 (1978).

ARTIGO

TEORIA DA PERTURBAÇÃO

Eduardo Motta Alves Peixoto

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Cxa. Postal 20.780

São Paulo, SP - Brasil

(Recebido em 29/5/78)

*Olhem o céu. Perguntem: terá ou não terá o carneiro
comido a flor? E verão como tudo fica diferente . . .
E nenhuma pessoa grande jamais compreenderá
que isso tenha tanta importância.*

"O Pequeno Príncipe"

Antoine de Saint-Exupéry

1. INTRODUÇÃO

Até este ponto, só aplicamos a Mecânica Quântica a sistemas cujas equações de Schrödinger puderam ser resolvidas exatamente, como por exemplo para o átomo de hidrogênio¹ e sua série isoeletrônica (He⁺, Li⁺⁺, etc.). Porém, para a grande maioria dos problemas existentes na natureza, as respectivas equações de Schrödinger não podem ser resolvidas exatamente devido à sua complexidade matemática, o que vem demonstrar a necessidade de técnicas matemáticas especiais que nos possibilitem a obtenção de soluções aproximadas para a equação de Schrödinger.

A seguir, discutiremos e aplicaremos uma destas técnicas matemáticas que se destaca pela sua grande utilidade, isto é, a "teoria da Perturbação".

2. TEORIA DA PERTURBAÇÃO INDEPENDENTE DO TEMPO (SISTEMAS NÃO DEGENERADOS)

Considere um sistema físico qualquer, cujo hamiltoniano H possa ser escrito como

$$H = H_0 + H_1$$

onde $H_0 \gg H_1$ (quando dizemos que $H_0 \gg H_1$, queremos dizer que $\langle H_0 \rangle \gg \langle H_1 \rangle$, isto é, estamos comparando os valores esperados dos dois operadores H_0 e H_1 e não os operadores em si, o que não teria significado).

Ora, se $H_0 \gg H_1$ obviamente teremos que a energia associada a H_0 é grande, comparada com a energia associada a H_1 , e conseqüentemente, a energia associada com H diferirá muito pouco daquela associada a H_0 . Com isto queremos dizer que se H_0 corresponde a um sistema para o qual conhecemos a função de onda, então o hamiltoniano $H = H_0 + H_1$ corresponderá a um sistema físico que difere muito pouco daquele associado a H_0 ; isto é, se perturbarmos ligeiramente o sistema associado a H_0 , obteremos um novo sistema cujo hamiltoniano H será dado por $H = H_0 + H_1$ onde H_1 representa a pequena perturbação sofrida pelo sistema associado a H_0 . Fisicamente, podemos imaginar uma situação em que tenhamos um sistema cujo hamiltoniano é H_0 ao qual aplicamos uma perturbação que inicialmente seja realmente muito pequena e que aos poucos seja aumentada até chegar ao ponto de perturbação desejado. O hamiltoniano do sistema finalmente obtido pode ser escrito como

$$H = H_0 + \lambda H_1 \quad (1)$$

onde λ é um parâmetro que em princípio pode assumir qualquer valor de zero à unidade: para $\lambda = 0$, H corresponderia ao sistema não perturbado e à medida que λ cresce, a perturbação cresce até chegar à sua intensidade máxima quando λ for igual à unidade. Este parâmetro é introduzido por simples conveniência matemática. No final dos cálculos simplesmente substituiremos λ por seu valor conveniente, isto é, $\lambda = 1$.

Antes de mais nada, devemos frizar que a Teoria de Perturbação que discutiremos só se aplica a sistemas não degenerados e nos casos em que a perturbação não depende do tempo, isto é

$$H_1 \neq H_1(t) \quad (2)$$

Se $\psi_n^{(0)}$ for a função de onda correspondente ao nível não degenerado de energia $E_n^{(0)}$, do sistema não perturbado, então teremos que

$$H_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \quad (3)$$

Por outro lado, se ψ_n for a função de onda do sistema perturbado, então

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

No entanto, o que a teoria da perturbação nos diz é que, se conhecermos todas as funções $\psi_n^{(0)}$, nós poderemos então calcular um valor aproximado para ψ_n e E_n da seguinte maneira: suponha que ψ_n e E_n possam ser expressas como

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots + \lambda^k \psi_n^{(k)} + \dots \quad (5)$$

$$= \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \psi_n^{(k)} \quad (6)$$

$$E_n = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E_n^{(k)} \quad (7)$$

onde $\psi_n^{(1)}$, $\psi_n^{(2)}$... etc., são correções de ordem 1, 2, etc. para a função de onda do sistema não perturbado, e $E_n^{(1)}$, $E_n^{(2)}$, ... etc. são as correções de ordem 1, 2, ... etc. para a energia $E_n^{(0)}$ do sistema não perturbado. As equações (6) e (7) equivalem a uma expansão de E_n e ψ_n numa série de Taylor, da seguinte forma:

$$\psi_n = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \frac{\partial^k \psi_n}{\partial \lambda^k} \lambda^k \quad (8)$$

$$E_n = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \frac{d^k E_n}{d\lambda^k} \lambda^k \quad (9)$$

onde

$$\psi \Big|_{\lambda=0} = \psi_n^{(0)}$$

$$E_n \Big|_{\lambda=0} = E_n^{(0)}$$

e

$$\frac{1}{k!} \frac{\partial^k \psi_n}{\partial \lambda^k} \Big|_{\lambda=0} = \psi_n^{(k)}$$

$$\frac{1}{k!} \frac{\partial^k E_n}{\partial \lambda^k} \Big|_{\lambda=0} = E_n^{(k)}$$

Se o sistema perturbado diferir muito pouco do não perturbado, então estas correções serão menores. Assumindo que as séries (6) e (7) convergem para $\lambda = 1$, o próximo passo é substituí-las na equação (4). Fazendo estas substituições, teremos:

$$(H_0 + \lambda H_1) \left(\sum_k \lambda^k \psi_n^{(k)} \right) = \left(\sum_k \lambda^k E_n^{(k)} \right) \left(\sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \psi_n^{(k)} \right) \quad (10)$$

ou seja

$$(H_0 + \lambda H_1) (\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots) = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) (\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots) \quad (11)$$

Rearranjando a equação (11) e reunindo os termos de igual potência de λ , teremos:

$$H_0 \psi_n^{(0)} + (H_1 \psi_n^{(0)} + H_0 \psi_n^{(1)}) \lambda + (H_0 \psi_n^{(2)} + H_1 \psi_n^{(1)}) \lambda^2 + \dots = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} + (E_n^{(1)} \psi_n^{(0)} + E_n^{(0)} \psi_n^{(1)}) \lambda + (E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(0)} \psi_n^{(2)}) \lambda^2 + \dots \quad (12)$$

Sendo válida, esta equação implica que os coeficientes dos termos de igual potência de λ nas duas séries, devem ser iguais, isto é:

$$H_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \quad (13)$$

$$H_1 \psi_n^{(0)} + H_0 \psi_n^{(1)} = E_n^{(1)} \psi_n^{(0)} + E_n^{(0)} \psi_n^{(1)} \quad (14)$$

$$H_0 \psi_n^{(2)} + H_1 \psi_n^{(1)} = E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(0)} \psi_n^{(2)} \quad (15)$$

.....

A primeira destas equações, isto é, a equação (13), é justamente a equação de Schrödinger para o sistema não perturbado.

3. APROXIMAÇÕES DE ORDEM ZERO E DE PRIMEIRA ORDEM

Considerando a segunda equação acima, isto é, equação (14), vemos que por hipótese tudo nela é conhecido, exceto $\psi_n^{(1)}$ e $E_n^{(1)}$. No entanto, expandindo $\psi_n^{(1)}$ em termos das funções de onda $\psi_k^{(0)}$ do sistema não perturbado, teremos

$$\psi_n^{(1)} = \sum_k a_k \psi_k^{(0)} \quad (16)$$

Substituindo (16) em (14) e rearranjando, obtemos

$$\sum_k a_k (H_0 \psi_k^{(0)} - E_n^{(0)} \psi_k^{(0)}) = (E_n^{(1)} - H_1) \psi_n^{(0)} \quad (17)$$

Porém, como $H_0 \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(0)}$, então

$$\sum_k a_k (E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) \psi_k^{(0)} = (E_n^{(1)} - H_1) \psi_n^{(0)} \quad (18)$$

Se agora nós multiplicarmos ambos os membros da equação (18) por $\psi_m^{(0)*}$ e integramos toda a equação em todo espaço, obteremos

$$\sum_k a_k (E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) \int \psi_m^{(0)*} \psi_k^{(0)} d\tau = \int \psi_m^{(0)*} (E_n^{(1)} - H_1) \psi_n^{(0)} d\tau \quad (19)$$

Utilizando a notação de "bras" e "kets", podemos reescrever a equação acima como

$$\sum_k a_k (E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \psi_m^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle = E_n^{(1)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle - \langle \psi_m^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (20)$$

Além do mais, assumindo que as funções de onda $\psi_m^{(0)}$ do sistema não perturbado são ortonormais, isto é

$$\langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = \delta_{mn} \quad (21)$$

então, a equação (20) pode ser reescrita como

$$E_n a_k (E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) \delta_{mk} = E_n^{(1)} \delta_{mn} - \langle \psi_m^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (22)$$

Efetuada esta soma nós veremos que restará somente o termo onde $k = m$ e então obteremos a seguinte expressão:

$$a_m (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = E_n^{(1)} \delta_{mn} - \langle \psi_m^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (23)$$

Agora porém nós temos dois casos a considerar, isto é, quando $m \neq n$ e quando $m = n$.
Para $m = n$ a equação (23) reduz-se a

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle \equiv \langle H_1 \rangle_{nn} \quad (24)$$

Como supomos conhecidas todas as funções do sistema não perturbado, isto é, $\psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}, \psi_3^{(0)}, \dots, \psi_n^{(0)}, \dots$ etc., podemos, então, calcular facilmente $\langle H_1 \rangle_{nn}$. E, como (colocando $\lambda = 1$),

$$E_n \cong E_n^{(0)} + E_n^{(1)} \quad (25)$$

então

$$E_n \cong E_n^{(0)} + \langle \psi_n^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} + \langle H_1 \rangle_{nn} \quad (26)$$

$\langle H_1 \rangle_{nn}$ é a "correção de primeira ordem" para a energia do sistema não perturbado $E_n^{(0)}$. Ou seja, em primeira aproximação, a energia E_n do sistema perturbado é dada por $E_n \cong E_n^{(0)} + \langle H_1 \rangle_{nn}$.

Para $m \neq n$ teremos:

$$a_m (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = - \langle \psi_m^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle \quad m \neq n \quad (27)$$

ou seja

$$a_m = \frac{\langle \psi_m^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} = \frac{\langle H_1 \rangle_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad m \neq n \quad (28)$$

Assim sendo, fazendo uso de (28) e trocando o índice k por m, a equação (16) que define $\psi_n^{(1)}$ poderá ser reescrita como

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \quad m \neq n \quad (29)$$

ou

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} a_m \psi_m^{(0)} \quad (30)$$

A fórmula que define a_m , isto é

$$a_m = \frac{\langle H_1 \rangle_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad m \neq n \quad (31)$$

define todos os coeficientes a_m da equação (30), com exceção de a_n . No entanto, o coeficiente a_n pode ser determinado da seguinte maneira: considerando que a função de onde ψ_n é normalizada, então

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1 \quad (32)$$

$$\begin{aligned} &= \langle \sum_k \lambda^k \psi_n^{(k)} | \sum_k \lambda^k \psi_n^{(k)} \rangle \\ &= \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \{ \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle \} \lambda + \{ \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(2)} | \psi_n^{(0)} \rangle \} \lambda^2 + \dots \\ &= 1 + \{ \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle \} \lambda + \{ \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(2)} | \psi_n^{(0)} \rangle \} \lambda^2 + \dots \end{aligned} \quad (33)$$

Porém, como λ é arbitrário e $\lambda \neq 0$, então os coeficientes das diferentes potências de λ devem ser nulos para que a condição de normalização da função ψ_n seja satisfeita, isto é, para que $\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1$. Isto é,

$$\langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0 \quad (34)$$

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(2)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 0 \quad (35)$$

.....

Em particular, tomando a primeira destas equações, isto é, a equação (34), teremos que

$$\langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0 \quad (36)$$

Porém, sabendo-se que $\psi_n^{(0)} = \sum_m a_m \psi_m^{(0)}$ e substituindo esta expressão em (36), obtemos

$$\langle \sum_m a_m \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | \sum_m a_m \psi_m^{(0)} \rangle = 0 \quad (37)$$

ou seja

$$\sum_m a_m^* \delta_{mn} + \sum_m a_m \delta_{mn} = 0 \quad (38)$$

Efetuada as somatórias em (38), iremos obter que

$$a_n^* + a_n = 0$$

ou

$$2\text{Re}(a_n) = 0 \quad (39)$$

Em outras palavras, a equação (39) nos diz que a parte real de a_n deve ser nula, o que significa que a_n deve ser um número puramente imaginário, que nós podemos representar como

$$a_n = i\alpha \quad (40)$$

Tendo determinado a_n nós podemos fazer uso de (5), (28), (29) e (40) para definir ψ_n como:

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + i\alpha\lambda\psi_n^{(0)} + \lambda \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}$$

ou

$$\psi_n = (1 + i\alpha\lambda) \psi_n^{(0)} + \lambda \sum_{m \neq n} \frac{\langle H_1 \rangle_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \quad (41)$$

Por outro lado, como nós estamos considerando somente termos de primeira ordem em λ , então é possível supormos que $(1 + i\alpha\lambda) \cong \exp(i\alpha\lambda)$ em cujo caso (41) (para $\lambda = 1$) pode ser reescrita como:

$$\psi_n \cong e^{i\alpha} \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{\langle H_1 \rangle_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \quad (42)$$

Com isto vemos que a inclusão de a_n faz com que haja uma mudança de fase de $\psi_n^{(0)}$ em relação a $\psi_n^{(1)}$. Por outro lado, para mantermos a ortogonalidade de ψ_n teremos que fazer com que a_n seja nulo, isto é $a_n = 0$.

Finalmente, chegamos à conclusão que, em primeira aproximação, a função de onda ψ_n do sistema perturbado pode ser definida como

$$\psi_n \cong \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)}$$

ou

$$\psi_n \cong \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \quad m \neq n \quad (43)$$

$\psi_n^{(1)}$ é a "correção de primeira ordem" ou de "ordem um" aplicada à função de onda do sistema não perturbado $\psi_n^{(0)}$

3. APROXIMAÇÕES DE SEGUNDA ORDEM

Podemos prosseguir de uma maneira análoga e calcularmos a correção de segunda ordem ou "ordem dois" para a energia e para a função de onda, isto é, $E_n^{(2)}$ e $\psi_n^{(2)}$. Assim, rearranjando (15), teremos

$$(H_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(2)} = E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} + (E_n^{(1)} - H_1)\psi_n^{(1)} \quad (44)$$

Note que nesta equação acima conhecemos H_0 , $E_n^{(0)}$, H_1 e $\psi_n^{(1)}$ mas não conhecemos $E_n^{(2)}$ e $\psi_n^{(2)}$ que são respectivamente as correções de segunda ordem para E_n e ψ_n e que queremos calcular. Utilizando a expansão

$$\psi_n^{(2)} = \sum_i b_i \psi_i^{(0)} \quad (45)$$

e substituindo -a em (44), teremos

$$\sum_i b_i (H_0 - E_n^{(0)}) \psi_i^{(0)} = E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} + (E_n^{(1)} - H_1) \psi_n^{(1)} \quad (46)$$

Porém, sabendo-se que $H_0 \psi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \psi_i^{(0)}$, nós podemos então reescrever (46) como

$$\sum_i b_i (E_i^{(0)} - E_n^{(0)}) \psi_i^{(0)} = E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} + (E_n^{(1)} - H_1) \psi_n^{(1)} \quad (47)$$

Se agora multiplicarmos (47) por $\psi_m^{(0)*}$ e integramos esta equação em todo espaço, teremos

$$\sum_i b_i (E_i^{(0)} - E_n^{(0)}) \delta_{mi} = E_n^{(2)} \delta_{mn} + E_n^{(1)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle - \langle \psi_m^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(1)} \rangle \quad (48)$$

ou, efetuando a soma que aparece em (48), encontraremos

$$b_m (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = E_n^{(2)} \delta_{mn} + E_n^{(1)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle - \langle \psi_m^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(1)} \rangle \quad (49)$$

Aqui, como anteriormente, teremos dois casos, isto é, quando $m \neq n$ e quando $m = n$. Considerando (49) quando $m \neq n$ nós podemos calcular $\psi_n^{(2)}$ em termos de $\psi_m^{(0)}$ e $\psi_m^{(1)}$.

Porém, utilizando a equação (29) que define $\psi_n^{(1)}$, nós podemos, fazendo $\lambda = 1$, definir $\psi_n \cong \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)}$ (isto é, a função de onda do sistema perturbado com correções de segunda ordem) como:

$$\begin{aligned} \psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{\langle H_1 \rangle_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \\ + \sum_{m \neq n} \left\{ \left[\sum_{k \neq n} \frac{\langle H_1 \rangle_{mk} \langle H_1 \rangle_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) (E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} - \frac{\langle H_1 \rangle_{mn} \langle H_1 \rangle_{nm}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} \right] \psi_m^{(0)} \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \frac{|\langle H_1 \rangle_{mn}|^2}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} \psi_n^{(0)} \right\} \quad (50) \end{aligned}$$

Agora, falta calcularmos $E_n^{(2)}$ e depois achar uma expressão para a energia do sistema não perturbado, isto é, E_n , com correções de segunda ordem, ou seja, $E_n \cong E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)}$. Para tal, basta considerarmos (49) quando $m = n$. Para $m = n$ a equação (49) pode ser escrita como

$$0 = E_n^{(2)} + E_n^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle - \langle \psi_n^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(1)} \rangle \quad (51)$$

Rearranjando (51) é possível definir $E_n^{(2)}$ da seguinte forma:

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(1)} \rangle - E_n^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle \quad (52)$$

Porém, como $\psi_n^{(1)}$ (vide (29)) é definida como

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{k \neq n} \frac{\langle H_1 \rangle_{nk}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)} \quad (53)$$

Substituindo este valor de $\psi_n^{(1)}$, dado por (53), no segundo termo da direita da equação (52), iremos obter

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(1)} \rangle - E_n^{(1)} \sum_{k \neq n} \frac{\langle H_1 \rangle_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle$$

$$= \langle \psi_n^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(1)} \rangle - E_n^{(1)} \sum_{k \neq n} \frac{\langle H_1 \rangle_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \delta_{nk} \quad (54)$$

Logo, efetuando a soma que aparece em (54) obtemos:

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(1)} \rangle \quad (55)$$

e usando de novo a definição de $\psi_n^{(1)}$ nós podemos reescrever (55) como

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{\langle H_1 \rangle_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \langle \psi_n^{(0)} | H_1 | \psi_k^{(0)} \rangle \quad (56)$$

ou então

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{\langle H_1 \rangle_{kn} \langle H_1 \rangle_{nk}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (57)$$

Assim sendo, considerando termos em λ^2 na expansão da energia E_n do sistema não perturbado, isto é,

$$E_n \cong E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} \quad (57-A)$$

colocando $\lambda = 1$ e substituindo $E_n^{(1)}$ e $E_n^{(2)}$ por suas respectivas definições, dadas por (24) e (57) obtemos

$$E_n = E_n^{(0)} + \langle H_1 \rangle_{nn} + \sum_{k \neq n} \frac{\langle H_1 \rangle_{kn} \langle H_1 \rangle_{nk}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (58)$$

ou, considerando que

$$\langle H_1 \rangle_{kn} = \langle H_1 \rangle_{nk}^*$$

ou que

$$\langle H_1 \rangle_{kn} \langle H_1 \rangle_{nk} = |\langle H_1 \rangle_{nk}|^2$$

então a expressão (58) que define a energia E_n do sistema não perturbado com correções de até segunda ordem, pode ser reescrita como

$$E_n \cong E_n^{(0)} + \langle H_1 \rangle_{nn} + \sum_{k \neq n} \frac{|\langle H_1 \rangle_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (59)$$

A seguir, resumimos as fórmulas aqui deduzidas e que serão utilizadas para calcularmos, de uma forma aproximada, a energia e a função de onda de um sistema, utilizando a teoria da Perturbação de ordem zero, um e dois:

Ordem Zero

$$E_n \cong E_n^{(0)} \quad (60)$$

$$\psi_n \cong \psi_n^{(0)} \quad (61)$$

Ordem Um

$$E_n \cong E_n^{(0)} + \langle H_1 \rangle_{nn} \quad (62)$$

$$\psi_n \cong \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{\langle H_1 \rangle_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \quad (63)$$

Ordem Dois

$$E_n \cong E_n^{(0)} + \langle H_1 \rangle_{nn} + \sum_{k \neq n} \frac{|\langle H_1 \rangle_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (64)$$

$$\begin{aligned} \psi_n \cong \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{\langle H_1 \rangle_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} + \sum_{m \neq n} \left\{ \left[\sum_{k \neq n} \frac{\langle H_1 \rangle_{nk} \langle H_1 \rangle_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) (E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{\langle H_1 \rangle_{mn} \langle H_1 \rangle_{nn}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} \right] \psi_m^{(0)} - \frac{1}{2} \frac{|\langle H_1 \rangle_{mn}|^2}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} \psi_n^{(0)} \right\} \quad (65) \end{aligned}$$

Note que existe uma correspondência entre a ordem da aproximação da energia calculada e a ordem da aproximação com que a função de onda foi calculada: "Para calcularmos a energia de ordem zero, basta conhecer a função de onda de ordem zero, isto é, para calcular $E_n^{(0)}$, basta conhecermos $\psi_n^{(0)}$; para calcularmos $E_n^{(1)}$, basta conhecermos $\psi_n^{(0)}$; para calcularmos $E_n^{(2)}$, basta conhecermos $\psi_n^{(1)}$ que é dada em termos de $\psi_n^{(0)}$, etc.; resumindo, o que queremos dizer é que, se conhecermos a função de onda com correções de até ordem n , então poderemos calcular a energia do sistema com correção de ordem $n+1$."

Além do mais, note que se conhecermos a correção de primeira ordem para a função de onda poderemos calcular a correção de segunda ordem para a energia; na verdade, conhecendo $\psi_n^{(1)}$ podemos calcular não só $E_n^{(2)}$ como $E_n^{(3)}$. Pode-se provar³ que, de uma maneira geral, se conhecermos ψ_n com correções de ordem até n , poderemos calcular a energia com correções de ordem até $2n+1$ (por exemplo, se conhecermos $\psi_n^{(2)}$ podemos calcular $E_n^{(5)}$).

Finalmente, é importante frisarmos mais uma vez que a teoria de perturbação que acabamos de desenvolver é aplicável a sistemas não degenerados. Nos exercícios, aplicaremos a teoria da perturbação a dois sistemas, de grande interesse teórico: o oscilador anarmônico e o átomo de Hélio.

EXERCÍCIOS

1. Oscilador Anarmônico.

O hamiltoniano correspondente ao oscilador anarmônico em uma dimensão é dado por

$$H \equiv \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} kx^2 + ax^4 \quad (E-1)$$

Neste caso, a solução da Equação de Schrödinger é bastante complicada mas tem uma solução analítica exata. Apesar disto, nós estamos interessados em resolver este problema de uma forma aproximada, fazendo uso da teoria da perturbação. Se considerarmos o hamiltoniano para um oscilador harmônico, isto é

$$H_0 \equiv \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} kx^2 \quad (E-2)$$

nós podemos verificar que H difere de H_0 somente por causa do termo ax^4 , ou seja, podemos considerar o oscilador anarmônico como sendo um oscilador harmônico perturbado em cujo o caso o operador correspondente a perturbação seria $H_1 = ax^4$. Evidentemente procedemos assim porque nós já conhecemos a função de onda $\psi_n^{(0)}$ do oscilador harmônico (isto é do sistema não perturbado). As funções de onda do oscilador harmônico são definidas em termos dos polinômios² de Hermite $H(\xi)$,

$$\psi_n^{(0)}(\xi) = \left(\frac{1}{2^n n!} \sqrt{\alpha/\pi} \right)^{1/2} H_n(\xi) e^{-\xi^2/2} \quad (E-3)$$

$$\xi = \alpha^{1/2} x \quad (\text{E-4})$$

$$\alpha = \frac{2\pi\nu_0 m}{h} \quad (\text{E-5})$$

onde m é a massa da partícula que compõe o oscilador e ν_0 é a frequência do movimento de oscilação. Os valores $E_n^{(0)}$, também são conhecidos, isto é,

$$E_n^{(0)} = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (\text{E-6})$$

Logo, a correção de primeira ordem para a energia será dada por

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle = \langle \psi_n^{(0)} | ax^4 | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (\text{E-7})$$

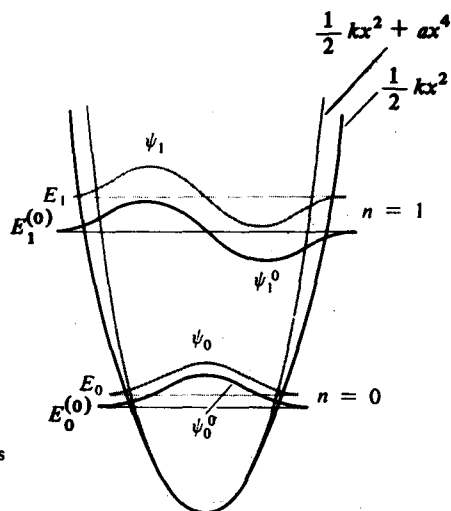


Fig. 1. Funções de onda e níveis de energia dos primeiros estados de um oscilador harmônico.

Assim, se escolhermos o estado fundamental, isto é, $n = 0$, teremos que

$$\psi_n^{(0)}(\xi) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\xi^2/2} \quad (\text{E-8})$$

ou, como $\xi = \alpha^{1/2} x$, então

$$\psi_0^{(0)}(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} \quad (\text{E-9})$$

$$E_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | ax^4 | \psi_0^{(0)} \rangle \quad (\text{E-10})$$

$$= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2/2} ax^4 e^{-\alpha x^2/2} dx$$

$$= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} a \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} x^4 dx$$

$$\therefore E_0^{(1)} = \frac{3a}{4\alpha^2} \quad (\text{E-11})$$

Como $E_0^{(0)} = h\nu_0/2$, então, fazendo uso de (62), teremos

$$E_0 \cong E_0^{(0)} + E_0^{(1)}$$

$$\cong \frac{h\nu_0}{2} + \frac{3a}{4\alpha^2} \quad (\text{E-12})$$

Ou, como $\alpha = 2 \pi \nu_0 m/h = k/h\omega$, então podemos reescrever E_0 de uma maneira mais familiar, isto é

$$E_0 \cong \frac{h\omega}{2} \left\{ 1 + \frac{3a}{2} \left(\frac{h\omega}{k^2} \right) \right\} \quad (\text{E-13})$$

O que nós acabamos de calcular foi simplesmente a energia E_0 para o estado fundamental do oscilador anarmônico com aproximação de primeira ordem, isto é $E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)}$.

Analogamente, usando a teoria de Perturbação de Primeira Ordem, podemos calcular uma fórmula geral para E_n , a energia para um nível n qualquer do oscilador anarmônico. Assim, lembrando que E_n é definida como

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}$$

e que

$$E_n^{(0)} = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu_0 \quad (\text{E-14})$$

$$E_n^{(1)} = \langle ax^4 \rangle_{nn} \quad (\text{E-15})$$

basta então calcularmos $E_n^{(1)}$ fazendo uso de (E.14) e (E.15). Assim teremos que

$$E_n^{(1)} = a \langle x^4 \rangle_{nn} = a \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x) x \psi_n(x) dx \quad (\text{E-16})$$

Porém, como $\xi = \alpha^{1/2} x$, podemos fazer uso de (E.3) e reescrever (E.16) como

$$E_n^{(1)} = \frac{a}{\alpha^2} \langle \xi^4 \rangle_{nn} = \frac{a}{\alpha^{5/2} N_n^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_n^2(\xi) \xi^4 d\xi \quad (\text{E-17})$$

Se agora utilizarmos a seguinte fórmula de recorrência² entre polinômios de Hermite, isto é:

$$\xi H_n = \frac{1}{2} H_{n+1} + n H_{n-1} \quad (\text{E-18})$$

podemos então mostrar que o termo $\xi^4 H_n^2$ que aparece em (E.17) pode ser definido² como

$$\xi^4 H_n^2 = \frac{1}{16} H_{n+2}^2 + \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 H_n^2 + n^2 (n-1)^2 H_{n-2}^2 + 2n(n-1) \left(n + \frac{1}{2} \right) H_{n-2} H_n + \frac{1}{2} \left(n + \frac{1}{2} \right) H_n H_{n+2} + \frac{1}{2} n(n-1) H_{n-2} H_{n+2} \quad (\text{E-19})$$

Substituindo (E.19) em (E.17) e utilizando a seguinte relação² de ortogonalidade

$$N_n N_m \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_n H_m d\xi = \delta_{nm} \quad (\text{E-20})$$

podemos resolver a integral que aparece em (E.19) e definir $E_n^{(1)}$ como:

$$E_n^{(1)} = \frac{3a}{4\alpha^2} (2n^2 + 2n + 1) \quad (\text{E-21})$$

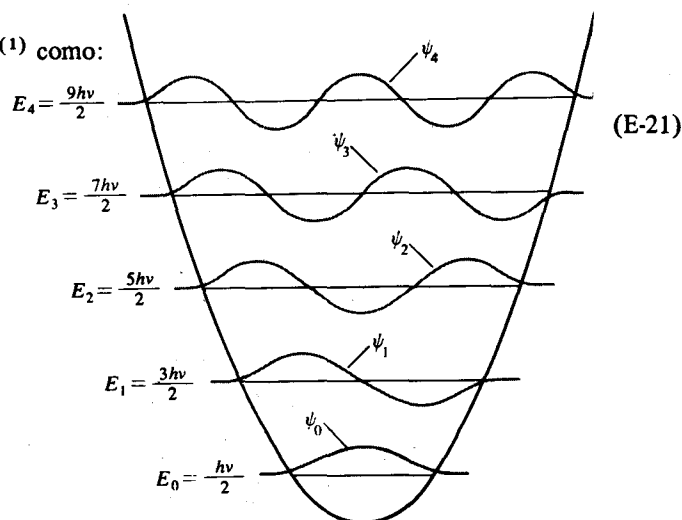


Fig. 2. Funções de onda ψ_n e níveis de energia E_n para um oscilador harmônico perturbado, perturbação do tipo ax^4 . As funções $\psi_n^{(0)}$ e níveis de energia $E_n^{(0)}$ de um oscilador não perturbado são mostradas para comparação.

Finalmente, fazendo uso de (62), (E.14) e (E.21), podemos mostrar que para um dado nível n qualquer, a energia E_n do oscilador anarmônico calculada com correção de primeira ordem é dado por

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \nu_0 + \frac{3a}{4\alpha^2} (2n^2 + 2n + 1) \quad (\text{E-22})$$

Iremos a seguir, calcular a energia eletrônica total para o átomo de Hélio no estado fundamental.

2. Átomo de Hélio no Estado Fundamental e sua Série Isoeletrônica (H^- , Li^+ , Be^{++} , etc.)

O átomo de He possui 2 elétrons e um núcleo com carga $+2e$ (de uma maneira geral, a carga nuclear será dada por $+Ze$), assim sendo o Hamiltoniano eletrônico para o Hélio, ou sua série isoeletrônica, pode ser escrito como:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (\text{E-23})$$

onde μ representa a massa reduzida do elétron, definida como

$$\mu = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N} \cong m_e \quad (\text{para } m_N \gg m_e)$$

onde m_e é a massa do elétron e m_N é a massa do núcleo. Os dois primeiros termos do Hamiltoniano correspondem à energia cinética dos elétrons 1 e 2 respectivamente; o terceiro e quarto termos correspondem à energia de atração eletrostática (lei de Coulomb) entre o núcleo e os elétrons 1 e 2 respectivamente. O quarto termo corresponde à energia potencial de repulsão entre os dois elétrons sendo r_{12} a distância entre os elétrons 1 e 2 ou seja, o módulo do vetor $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. Este último termo impede-nos de escrever a energia potencial do sistema como sendo a soma das energias potenciais correspondentes às partículas 1 e 2 e com isto não possibilita a resolução analítica exata desta equação de Schrödinger. Portanto, neste caso, é importante que tenhamos um método aproximado para a resolução da equação de Schrödinger. Usaremos a teoria de Perturbação para calcular aproximadamente a energia eletrônica do He e de sua série isoeletrônica. Assim, supondo que o termo contendo r_{12} é o operador correspondente à perturbação H_1 , teremos que

$$H = H^{(0)} + H^{(1)}$$

sendo neste caso

$$H^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} \quad (\text{E-24})$$

e

$$H_1 = \frac{e^2}{r_{12}} \quad (\text{E-25})$$

As equações de Schrödinger para os sistemas com e sem perturbação serão

$$\left\{ \sum_{i=1}^2 \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \frac{e^2}{r_{12}} \right\} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (\text{E-26})$$

$$-\sum_{i=1}^2 \left(\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_i^2 + \frac{Ze^2}{r_i} \right) \Psi_0^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E \Psi_0^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (\text{E-27})$$

Note que a equação (E.27) correspondente ao sistema não perturbado é idêntica à equação de Schrödinger para o átomo do hidrogênio¹; no entanto, enquanto a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio possui um único termo contendo ∇^2 e um único contendo Ze^2/r , a equação (E. 27) contém dois termos com ∇^2 e dois com Ze^2/r^{-1} . Por esta razão, já podemos concluir que a função de onda para o sistema não perturbado será idêntica à do hidrogênio; podemos verificar isto facilmente, pois se escrevermos $\Psi_0^{(0)}$ como

$$\Psi_0^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_0^{(0)}(\mathbf{r}_1) \phi_0^{(0)}(\mathbf{r}_2) \quad (\text{E-28})$$

e substituirmos esta definição de $\psi_0^{(0)}$ em (E. 27), podemos separar (E. 27) em duas outras (uma para cada partícula, isto é, uma para o elétron 1 e outra para o elétron 2) ou seja

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1}\right) \phi_0^{(0)}(\mathbf{r}_1) = E_1 \phi_0^{(0)}(\mathbf{r}_1) \quad (\text{E-29})$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_2}\right) \phi_0^{(0)}(\mathbf{r}_2) = E_2 \phi_0^{(0)}(\mathbf{r}_2) \quad (\text{E-30})$$

onde $E^{(0)} = E_1 + E_2$

Vemos portanto, que estas duas equações não só são iguais (diferindo somente quanto ao índice das partículas), como também são idênticas à do átomo de Hidrogênio e que portanto, funcionalmente, $\phi_0^{(0)}(\mathbf{r}_1)$ e $\phi_0^{(0)}(\mathbf{r}_2)$ são funções iguais às do Hidrogênio, tendo o cuidado de utilizar nestas, os valores apropriados para μ (massa reduzida) e Z (número atômico, isto é, carga nuclear do Hélio). Logo, como $\psi_0^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_0^{(0)}(\mathbf{r}_1) \phi_0^{(0)}(\mathbf{r}_2)$ e como as funções $\phi_0^{(0)}$ são hidrogênicas, então $\Psi_0^{(0)}$ será um produto de funções hidrogênicas; assim, considerando o Hélio no estado fundamental teremos que $\phi_0^{(0)} = 1s$ e então

$$\Psi_0^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{1s^2}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a}\right)^3 e^{-Z(r_1 + r_2)/a} \quad (\text{E-31})$$

Visto isto, considerando que já estudamos e conhecemos as soluções da equação de Schrödinger para o átomo de Hidrogênio, e como $E_1 = E_2 \equiv E_H$ ($E_H \equiv$ energia eletrônica do átomo de hidrogênio onde μ envolve a massa do núcleo do He e $Z = 2$) então

$$E_1 = -\frac{Z^2}{2n_1^2} \frac{e^2}{a} \quad Z = 2 \quad (\text{E-32})$$

$$E_2 = -\frac{Z^2}{2n_2^2} \frac{e^2}{a} \quad Z = 2 \quad (\text{E-33})$$

Finalmente, fazendo uso de (E.32) e (E.33) vemos que a seguinte equação define $E_n^{(0)}$, a energia do átomo de He desprezando a repulsão intereletrônica:

$$E_n^{(0)} = E_1 + E_2 = -\frac{Z^2}{2} \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2}\right) \frac{e^2}{a} \quad (\text{E-34})$$

$$n_1 \cong 1, 2, 3, \dots$$

$$n_2 \cong 1, 2, 3, \dots$$

e então, fazendo uso de (E.34), teremos que

$$E_0^{(0)} = -Z^2 e^2/a \cong 8E_H = -108,8\text{eV} \quad (\text{E-35})$$

Sendo que neste caso o valor de a que aparece em (E.31) e nas equações seguintes, não é exatamente o do "Raio de Bohr" do átomo de H, mas sim um a_0 (raio de Bohr) no qual substituímos a massa reduzida do hidrogênio pela mesma reuzida do He. Agora, falta calcular a correção de Primeira Ordem para a energia do sistema, ou seja

$$E^{(1)} = \langle H_1 \rangle_{00} \\ = \frac{Z^6 e^2}{a^6 \pi^2} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-2Z(r_1+r_2)/a} \frac{1}{r_{12}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \sin\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2 \quad (E-36)$$

Para resolvermos estas integrais, é conveniente expandirmos r_{12}^{-1} em termos de Harmônicos Esféricos; assim sendo, $1/r_{12}$ poderia ser definido como

$$\frac{1}{r_{12}} = \begin{cases} \frac{1}{r_1} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} \frac{4\pi}{2\ell+1} \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^\ell Y_\ell^{m*}(\mathbf{r}_1) Y_\ell^m(\mathbf{r}_2) & \text{para } r_1 \geq r_2 \\ \frac{1}{r_2} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} \frac{4\pi}{2\ell+1} \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^\ell Y_\ell^{m*}(\mathbf{r}_1) Y_\ell^m(\mathbf{r}_2) & \text{para } r_2 \geq r_1 \end{cases} \quad (E-37)$$

onde

$$Y_\ell^m(\mathbf{r}_1) \equiv Y_\ell^m(\theta_1, \phi_1) \quad \text{e} \quad Y_\ell^m(\mathbf{r}_2) \equiv Y_\ell^m(\theta_2, \phi_2).$$

Substituindo estas expressões para $\frac{1}{r_{12}}$ na (E-36), lembrando que $Y_0^0(\mathbf{r}) = \frac{1}{(4\pi)^{1/2}}$, obtemos:

$$E^{(1)} = \frac{16Z^6 e^2}{a^6} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \frac{1}{2\ell+1} \langle Y_\ell^m(\mathbf{r}_1) | Y_0^0(\mathbf{r}_1) \rangle \langle Y_0^0(\mathbf{r}_2) | Y_\ell^m(\mathbf{r}_2) \rangle \\ \times \left\{ \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} \frac{r_1^\ell}{r_2^{\ell+1}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 + \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} \frac{r_2^\ell}{r_1^{\ell+1}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \right\} \quad (E-38)$$

$r_2 \geq r_1$ $r_1 \geq r_2$

Como $\langle Y_\ell^m | Y_0^0 \rangle = \delta_{\ell 0} \delta_{m 0}$ então todos os termos da dupla soma infinita em ℓ e m serão nulos com exceção daquele em que $\ell = m = 0$. Neste caso a equação (E.38) para $E^{(1)}$ reduz-se a

$$E^{(1)} = \frac{16Z^6 e^2}{a^6} \left\{ \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 + \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} r_1 r_2^2 dr_1 dr_2 \right\} \quad (E-39)$$

$\text{para } r_2 \geq r_1$ $r_1 \geq r_2$

Nesta expressão é importante observar que o integrando do primeiro termo é definido para $r_2 \geq r_1$; logo, neste primeiro termo de (E. 39) nós integraremos r_1 de zero a r_2 e integraremos r_2 de zero a infinito. Utilizando um raciocínio análogo para o segundo termo de (E. 39), teremos que

$$E^{(1)} = \frac{16Z^6 e^2}{a_0^6} \left\{ \int_{r_2=0}^\infty \int_{r_1=0}^{r_2} e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} r_1^2 r_2 dr_1 dr_2 \right. \\ \left. + \int_{r_2=0}^\infty \int_{r_1=r_2}^\infty e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} r_1 r_2^2 dr_1 dr_2 \right\} \quad (E-40)$$

$r_1 \leq r_2$ $r_1 \geq r_2$

Utilizando as seguintes fórmulas² gerais

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}; \text{ para } n = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{E-41})$$

$$\int_0^{\infty} x e^{-\alpha x} dx = -\frac{e^{-\alpha x}}{\alpha^2} (1 + \alpha x) \quad (\text{E-42})$$

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} x^2 e^{-\alpha x} dx &= \left(-\frac{d}{d\alpha}\right) \int_0^{\infty} x e^{-\alpha x} dx = \frac{d}{d\alpha} \left\{ \frac{e^{-\alpha x}}{\alpha^2} (1 + \alpha x) \right\} \\ &= -e^{-\alpha x} \left(\frac{2}{\alpha^3} + \frac{2x}{\alpha^2} + \frac{x^2}{\alpha} \right) \end{aligned} \quad (\text{E-43})$$

podemos finalmente resolver as integrais que aparecem em (E.40) e definir $E^{(1)}$ como

$$E^{(1)} = \frac{5}{8} Z \frac{e^2}{a}$$

Como $\frac{1}{2} e^2/a \cong 13,6\text{eV}$ então

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \frac{5Z}{4} 13,6\text{eV} \\ &= 17,0\text{ZeV} \end{aligned} \quad (\text{E-44})$$

Assim, fazendo uso de (E. 35) e (E.44) finalmente podemos dizer, que em primeira ordem, a energia eletrônica do Hélio e sua série isoeletrônica no estado fundamental, é dada por

$$\begin{aligned} E_0 &= E_0^{(0)} + E_0^{(1)} \\ &= \left(-Z^2 + \frac{5}{8}Z\right)e^2/a \\ &= \left(\frac{5}{4}Z - 2Z^2\right) 13,6\text{eV} \\ &= \left(\frac{5Z - 8Z^2}{4}\right) 13,6\text{eV} \end{aligned}$$

Em particular teremos para o Hélio ($Z = 2$)

$$E_0^{(0)} \cong -108,8\text{eV}$$

$$E_0^{(1)} \cong 34,0\text{eV}$$

$$\therefore E_{\text{He}} \cong -74,8\text{eV} \quad (E_{\text{exp}} \cong -79,0\text{eV})$$

onde E_{exp} é o valor encontrado experimentalmente para a energia eletrônica do He. Note que o valor de $E_0^{(0)}$ é inferior ao experimental mas que $E_0^{(0)} + E_0^{(1)}$ é superior a E_{exp} . Uma das características do método de perturbação é a de não oferecer nenhuma garantia de que a energia calculada seja superior ou inferior à experimental. Por esta razão, ao aplicarmos esta teoria nós devemos ter cautela em não aplicá-la de forma arbitrária. Scherr e Knight⁴ construíram uma função de onda com 100

termos e conseguiram obter resultados extremamente precisos para as correções da função de onda do He no estado fundamental, incluindo correções de sexta ordem e obtendo correções de décima terceira ordem para a energia, obtendo $E_0 = -2,90372438 e^2/a_0$. A correção de segunda ordem $E_0^{(2)}$ é de $-4,3eV$ e a de terceira ordem $E_0^{(3)}$, é de $+0,1eV$. Assim, com correções de terceira ordem a energia calculada para o He no estado fundamental passa a ser

$$E \cong E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} + E_0^{(3)}$$

$$\therefore E \cong -108,8eV + 34,0eV - 4,3eV + 0,1eV = -79,0eV$$

Este valor difere em menos que $0,1eV$ do valor experimental. Valor da energia eletrônica com correções de 21.^a ordem pode também ser encontrado na literatura⁵

¹ Eduardo M.A. Peixoto, Q. Nova, 1(2), 10 (1978).

² I.S. Gradshteyn, I.M. Ryzhik, "Table of Integrals, Series, and Products", Academic Press, New York, 1965.

³ K.F. Niessen, Phys. Rev. 34, 263 (1929).

⁴ C.W. Scherr, R.E. Knight, Rev. Mod. Phys., 35, 436 (1963).

⁵ J. Midtdal, Phys. Rev., 138A, 1010 (1965).

NOTAS TÉCNICAS

RMN ¹³C com Desacoplamento Coerente em Faixa Larga Um Oscilador de Baixo Custo

Paul M. Baker, Antônio Jorge Ribeiro da Silva e Eugênio Marins

Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais, Centro de Ciências
da Saúde, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ilha da Cidade Universitária,
Rio de Janeiro, Brasil

(Recebido em 18/3/78)

A combinação de métodos de desacoplamento de prótons em faixa larga e de espectrometria de ressonância magnética nuclear com transformação de Fourier, tem possibilitado o uso de RMN¹³C como técnica rotineira na análise de estruturas químicas complexas. Normalmente, obtém-se desacoplamento de prótons em faixa larga, modulando-se a frequência de desacoplamento com ruídos ('noise decoupling'). Grutzner e Santini mostraram em artigo recente¹, vantagens da utilização de desacoplamento coerente em faixa larga, gerado pela técnica de modulação com onda quadrada.

Para os usuários do Varian XL-100 que não dispõem de um oscilador adicional para conectar ao modulador externo

do desacoplador do instrumento, o esquema anexo representa uma solução de baixo custo.

R_1 pode ser usado para sintonizar o circuito (entre 70 e 200 Hz) cuja tensão de saída é de 5 V. A frequência usada rotineiramente em nossos laboratórios é de 100 Hz, ajustada com o auxílio de um osciloscópio. O oscilador descrito tem permitido um incremento da relação sinal/ruído do nosso espectrômetro em um fator de dois ou mais.

Agradecimentos: - Este trabalho foi apoiado por verbas do CPEG-UFRJ, CNPq e FINEP (FNDCT).

¹ J. B. Grutzner e R. E. Santini, J. Magn. Resonance 19, 173 (1975).

