

26: Forças de van der Waals

- Introdução
- O trabalho de Debye
 - A equação de van der Waals
- Causa da Coesão
 - A teoria de London
 - Referências
- Relação com a energia do ponto zero
- Tratamento perturbativo das forças de van der Waals
- Apêndice

O físico holandês Johannes Diderik van der Waals, vencedor do prêmio Nobel de Física de 1910 “por seu trabalho sobre a equação de estado de gases e líquidos” propôs, para gases reais, a equação de estado

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad , \quad (652)$$

aplicável a 1 mol. Aqui a e b são as chamadas *constantes de van der Waals*. Naturalmente, para $a = b = 0$, recupera-se a equação de estado para gases ideais. Note-se que a equação de van der Waals (653) mantém a sua validade até mesmo nos estados em que a fase gasosa e a fase líquida estão em equilíbrio (Ver, para isto, Landau, Lifshitz, *Statistical Physics*, Part 1, pg.232).

Van der Waals interpretou a constante b como o volume ocupado pelos átomos: em gases rarefeitos este volume pode ser desprezado. A constante a estava associada, segundo ele, a uma força atrativa entre dois átomos. O próprio van der Waals sugeriu, mais tarde, um potencial de interação da forma

$$V(r) = -\frac{A}{r} \exp -Br$$

onde A e B são constantes.

Mais tarde ainda Keesom obteve o potencial

$$V(r) = -\frac{p_1^2 p_2^2}{3kTr^6}$$

para duas moléculas polares (i.é., com dipolos permanentes), com dipolos de módulos p_1 e p_2 .

Contudo, gases de moléculas não polares também apresentam valores não-nulos para a constante a , de modo que uma força mais geral do que a de Keesom seria necessária.

O trabalho de Debye

Em 1920, P. Debye publicou um importante trabalho no *Physikalisches Zeitschrift*, Vol.21, 178(1920), intitulado *As forças coesivas de van der Waals*, que reproduzimos, em parte, a seguir.

Como se sabe, o grande sucesso da equação de estado de van der Waals baseia-se essencialmente na hipótese de uma força atrativa entre as moléculas. Essas forças causam, em adição à pressão externa, uma pressão interna que é proporcional ao quadrado da densidade. De acordo com van der Waals, estas forças de atração existem entre moléculas de qualquer tipo, e constituem uma propriedade geral da matéria. Parece, por isso, de particular interesse considerar a origem dessa atração universal.

Sabe-se hoje com certeza absoluta que a molécula é um sistema de cargas elétricas, e somos levados a procurar uma origem elétrica para as forças de van der Waals. Será certamente desnecessário considerar detalhes da estrutura molecular. Uma propriedade da matéria tão geral quanto a atração de van der Waals não pode requerer, para a sua explicação, mais do que aspectos estruturais, comuns a todas as moléculas. Mostraremos no que se segue que, de fato, é suficiente saber que as moléculas são sistemas elétricos em que as cargas não estão rigidamente presas às suas posições em repouso. Uma relação entre a constante de atração de van der Waals, de um lado, e o índice de refração e o alargamento das linhas espectrais, do outro lado, pode ser deduzida na base dessa hipótese.

A equação de van der Waals

Começamos por apresentar algumas relações que serão usadas subsequentemente...

Causa da Coesão

Se imaginarmos as moléculas como sistemas elétricos rígidos, então haverá, naturalmente, uma força agindo entre tais sistemas, que mudará de sinal e de magnitude com a orientação mútua das moléculas. Como todas as orientações ocorrem em um gás, a média sobre tais orientações precisa ser tomada, afim de computar o termo de atração que aparece na equação de estado.

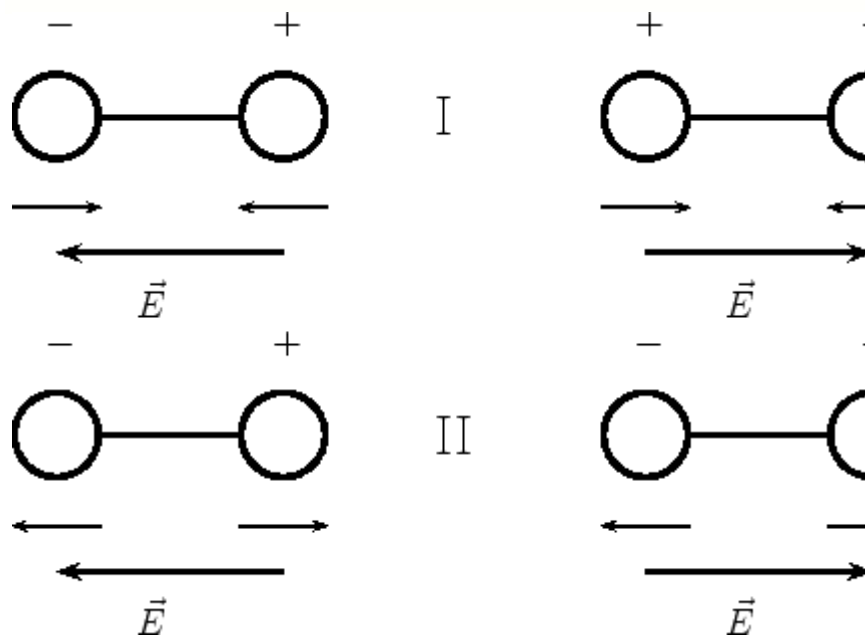
Em termos gerais, na realização desse processo de média, a probabilidade de uma orientação arbitrária teria de ser determinada em base ao princípio de Boltzmann-Maxwell. Quanto mais alta a temperatura, porém, menos importante é a dependência na energia mútua. No limite de altas temperaturas, todas as orientações serão igualmente prováveis. Obviamente, a hipótese de van der Waals requer que a característica coesão introduzida na equação persista no caso limite.

Pode ser mostrado facilmente que dois sistemas elétricos rígidos, em média, não exercem força um sobre o outro. O potencial que é gerado em um ponto distante por uma molécula pode ser considerado como originando-se de uma série de esferas concêntricas cobertas por uma camada de cargas elétricas de densidade superficial constante. Se as moléculas assumem todas as possíveis orientações no espaço, cada carga ocupa, na média, todos os pontos da esfera com igual frequência. Como é sabido que uma esfera com densidade superficial de carga constante afeta pontos de seu exterior como se a carga total estivesse concentrada no centro, e como a molécula possui carga total zero, a média do potencial no ponto considerado será zero. Assim, não existe força efetiva na média, entre duas moléculas rígidas.

A situação é imediata e essencialmente mudada se consideram moléculas que não são completamente rígidas. O fato de que cada gás tem um índice de refração diferente de 1 é prova da mobilidade das cargas separadas da molécula. Levando isto em consideração, será claro que uma dada molécula adquire um

momento elétrico de dipolo no campo \vec{E} de outra molécula, e o valor desse momento é proporcional a \vec{E} . Assim, surge uma energia mútua entre as duas moléculas que é proporcional ao produto do momento de dipolo pelo campo \vec{E} , ou seja, é quadrática em \vec{E} . Conseqüentemente, a força média não pode se anular. Além disso, pode ser visto prontamente que essa força é sempre de atração. Assim, podemos concluir que descobrimos a força que está na origem da atração universal de van der Waals²⁹

A situação pode ser ilustrada pelo exemplo seguinte. Dois dipolos estão situados em oposição um ao outro.



(a) Na posição I. Aqui o efeito principal é repulsivo. Como consequência da ação, o campo \vec{E} sobre as cargas elasticamente acopladas, as últimas são deslocadas de tal forma que os momentos elétricos de dipolo são reduzidos. Assim, a força repulsiva decresce; em outras palavras, uma força atrativa aparece como um efeito secundário.

(b) Na posição II. Aqui o efeito principal é atrativo. O campo agora desloca as cargas de modo que os momentos crescem. O efeito principal é agora aumentado, ou, dito de outra forma, de novo uma força atrativa foi adicionada como efeito secundário.

Autor: Henrique Fleming

O efeito principal se anula quando se faz a média sobre todas as orientações. Como o efeito secundário é sempre positivo, ele nunca se anulará na média.

Até aqui as palavras de Debye. Como já mencionamos, este efeito que ele descreve efetivamente existe, mas não é suficiente: os gases nobres têm átomos essencialmente indeformáveis, e, no entanto, se condensam, sob a ação da atração de van der Waals. Falta ainda alguma coisa.

A teoria de London

Em 1930, Fritz London (*Zeitschrift für Physik*, **63**, 245 (1930)) utilizou a teoria quântica das perturbações para obter o potencial de interação

$$V(r) = -\frac{3\hbar\omega_0\alpha^2}{4r^6}$$

entre dois átomos (ou moléculas) idênticos, com frequência de transição ω_0 entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado, e com polarizabilidade α . O resultado de London, que foi considerado um grande marco na aplicação da mecânica quântica, mostrou que há uma força geral de atração entre duas moléculas mesmo que nenhuma possua um momento de dipolo permanente. É suficiente que um momento de dipolo possa ser *induzido* em cada molécula, isto é, que cada molécula seja polarizável

($\alpha \neq 0$). Além disso, a força de van der Waals é independente da temperatura, propriedade compartilhada pela interação de London, mas não pela de Keesom.

A seguir mostraremos que a força de van der Waals, na forma obtida por London, pode ser atribuída à energia do ponto zero.

Referências

A leitura da conferência que apresentou ao receber o prêmio Nobel é fortemente recomendada. As URL's são

http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1910/waals-lecture.html

http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1910/waals-bio.html

Mais curiosidades sobre as forças de van der Waals:

Autor: Henrique Fleming

http://news.nationalgeographic.com/news/2002/08/0828_020828_gecko.html

<http://www.bbc.co.uk/dna/h2g2/A6378230>

<http://dbhs.wvusd.k12.ca.us/webdocs/Chem-History/Debye-1920/Debye-1920.html>

De grande interesse e atualidade é o artigo de S. K. Lamoureux, "Casimir forces: Still surprising after 60 years", *Physics Today*, Fevereiro de 2007, pg.40, que considera a força de van der Waals no contexto mais amplo das forças de Casimir. Em particular, menciona-se neste artigo o fato de que a aderência que permite às lagartixas subir uma parede de vidro é devida à força de van der Waals.

Relação com a energia do ponto zero

Quando um gás se condensa, ocorre uma notável contração de volume, que revela a existência de forças de coesão entre as moléculas, ou átomos. Essas forças são as *forças de van der Waals*. As forças de coesão de van der Waals dependem da deformação mútua dos átomos, de duas maneiras diferentes. Primeiro, a ação do campo (devido ao momento de dipolo ou quadrupolo permanente da molécula, sobre o dipolo induzido sobre a outra molécula por este mesmo campo) leva, em média, a uma atração: um resultado conhecido mesmo antes da mecânica quântica, demonstrado por considerações clássicas por Debye e Keesom (1921).

Daí, no entanto, se concluiria que átomos ou moléculas de estados fundamentais esfericamente simétricos (e, portanto, sem dipolos ou quadrupolos permanentes), como os gases inertes, não deveriam apresentar coesão, contrariamente à experiência.

Uma solução para este problema foi apresentada por Fritz London (1930), que mostrou que a deformabilidade tem um segundo efeito, característico da mecânica quântica. De acordo com esta teoria, existe um "movimento do ponto zero", isto é, mesmo no estado de mínima energia o átomo ou molécula apresentam movimento de cargas, de modo que pode existir um dipolo oscilante, com a frequência do elétron. Aproximados os átomos um do outro, os

"movimentos do ponto zero" dos dipolos agem sempre de modo que o resultado seja uma atração.

Para descrever a interação entre dois átomos de hidrogênio de forma bem simples, consideremos cada um deles como um núcleo positivo de carga e e um elétron, de carga $-e$ que, por ação de um campo eletromagnético, está oscilando harmonicamente em torno do núcleo fixo. No primeiro semestre mostramos que, num modelo muito simples do átomo, se o elétron é deslocado de uma distância r em relação ao núcleo, aparece sobre ele uma força restitutiva da forma

$$F = -\frac{e^2}{a^3}r$$

onde a é o raio do núcleo. No caso de um modelo mais realístico, a força ainda terá essa expressão, mas a não será exatamente o raio do núcleo.

Supondo os dois átomos idênticos, cada um deles terá, então, por causa da deformação, uma energia potencial elástica, ou seja, teremos energias

potenciais $\frac{e^2}{2a^6}x_1^2$ para um átomo (x_1 é o deslocamento do elétron em relação ao átomo) e $\frac{e^2}{2a^6}x_2^2$ para o outro.

Os núcleos dos átomos estão à distância R um do outro. Supondo, apenas para fixar as idéias, que o átomo à esquerda tenha o elétron deslocado para a esquerda, e que o da direita tenha o seu deslocamento para a direita, teremos uma energia potencial elétrica dada por

$$U = e^2 \frac{1}{R + \frac{e^2}{R+x_1+x_2} - \frac{e^2}{R+x_1} - \frac{e^2}{R+x_2}} \quad (653)$$

Estaremos supondo que os átomos estejam distantes, ou, mais precisamente, que

$$R \gg x_i \text{ para } i = 1, 2$$

Podemos então, na Eq.(654), expandir cada termo que contenha x_1 e x_2 em série de potências de x_i/R , o que se faz sem dificuldade usando a fórmula do binômio. Por exemplo,

$$\frac{e^2}{R + x_1 + x_2} = \frac{e^2}{R} \left(1 + \frac{x_1 + x_2}{R}\right)^{-1} = \frac{e^2}{R} \left(1 - \frac{x_1 + x_2}{R} + \frac{(x_1 + x_2)^2}{R^2}\right)$$

Fazendo o mesmo para $e^2/(R + x_1)$ e $e^2/(R + x_2)$ e levando esses resultados em Eq.(654), obtemos, após uma série de cancelamentos,

$$U(x_1, x_2) = \frac{2e^2}{R^3} x_1 x_2$$

que é a energia de interação entre os dois dipólos.

A energia total do sistema é então dada por

$$H = p_1^2 + p_2^2 \frac{1}{2m + \frac{e^2}{2a^3}(x_1^2 + x_2^2) + \frac{2e^2 x_1 x_2}{R^3}} \quad (654)$$

Suponhamos por um momento que o termo de interação, ou seja, o último termo da Eq.(655), seja omitido. Então cada dipólo iria vibrar com a frequência

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{e^2}{a^3 m}}$$

Na presença do termo de interação, convém proceder assim: procuro uma mudança de variáveis tal que o sistema seja reconduzido, nas novas variáveis, a dois osciladores independentes. Isto se consegue introduzindo as variáveis

$$\begin{aligned}x_s &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2) \\p_s &= \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 + p_2) \\x_a &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2) \\p_a &= \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 - p_2)\end{aligned}$$

Com isto, o hamiltoniano do sistema se escreve

$$H = \frac{1}{2m}(p_s^2 + p_a^2) + \frac{e^2}{2a^3}(x_s^2 + x_a^2) + \frac{e^2}{R^3}(x_s^2 - x_a^2)$$

ou, de forma mais clara,

$$H = \frac{1}{2mp_s^2 + \left(\frac{e^2}{2a^3} + \frac{e^2}{R^3}\right)x_s^2 + \frac{1}{2m}p_a^2 + \left(\frac{e^2}{2a^3} - \frac{e^2}{R^3}\right)x_a^2} \quad (655)$$

Na Eq.(656) vê-se que há dois osciladores independentes, um de coordenadas x_s e o outro de coordenadas x_a . O primeiro tem a constante elástica dada por $\left(\frac{e^2}{2a} + \frac{e^2}{R^3}\right)$, e o segundo a tem igual a $\left(\frac{e^2}{2a} - \frac{e^2}{R^3}\right)$. Escrevendo

$$\omega_s = \sqrt{\frac{e^2}{m} \left(\frac{1}{a^3} + \frac{2}{R^3}\right)} \quad (656)$$

$$\omega_a = \sqrt{\frac{e^2}{m} \left(\frac{1}{a^3} - \frac{2}{R^3}\right)} \quad (657)$$

vemos facilmente que as energias do sistema podem ser escritas

$$E_{n_a n_b} = \frac{1}{2}\hbar\omega_s \left(n_s + \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2}\hbar\omega_a \left(n_a + \frac{1}{2}\right) \quad (658)$$

O estado fundamental desse sistema, que é a energia mais baixa que este sistema de dipólos pode ter, é obtido quando $n_s = n_a = 0$ (é a energia do ponto zero do sistema). Mesmo que não haja nenhum campo externo atuando sobre o sistema, ele terá esta energia, pelo menos. Ela é

$$E_{00} = \frac{1}{2}\hbar(\omega_s + \omega_a) \quad (659)$$

Usando as Eqs.(657) para explicitar os valores de ω_s e ω_a , temos

$$E_{00} = \hbar\omega_0 \left(1 - \frac{a^6}{2R^6} + \dots \right) \quad (660)$$

O primeiro termo é uma constante, irrelevante. O segundo termo é da forma

$$U(R) = -\hbar\omega_0 \frac{a^6}{2R^6} \quad (661)$$

e é sempre negativo. Ele gera a força

$$\mathbf{F}_{vw} = -\nabla U(R)$$

ou seja,

$$\mathbf{F}_{vw} = -\hbar\omega_0 \frac{3a^6}{R^7} \hat{\mathbf{R}}$$

ou

$$\mathbf{F}_{vw} = -\hbar \sqrt{\frac{c^2}{am}} \frac{3a^6}{R^7} \hat{\mathbf{R}} \quad (662)$$

que é uma força atrativa ($\hat{\mathbf{R}}$ é o vetor unitário na direção radial). Esta é a força de van der Waals. Apesar de ser responsável por um fato corriqueiro, macroscópico, como a contração volumétrica por ocasião da condensação, ela é de caráter quântico, o que se manifesta claramente tanto pelo fato de ser

proporcional a \hbar , quanto pelo fato de ser uma consequência direta da energia do ponto zero dos osciladores harmônicos. Usando o valor de

$$a = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

pode-se reescrever a eq.(662) na forma

$$U(R) = e^2 a^5 \frac{1}{R^6}, \tag{663}$$

que será útil para comparar com os resultados perturbativos obtidos abaixo.

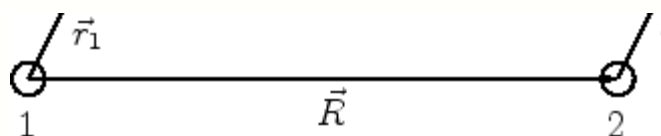
Tratamento perturbativo das forças de van der Waals

Para obter uma expressão para as forças de van der Waals via teoria das perturbações, precisaremos do seguinte resultado, demonstrado no Apêndice: a correção de segunda ordem à energia não perturbada, que denotaremos por W_2 , é dada por

$$W_2 = \sum_{n \neq m} \frac{|\langle m | \hat{V} | n \rangle|^2}{E_m - E_n} \tag{664}$$

onde $|m\rangle$ é o estado não perturbado e os E_i são as energias dos níveis não perturbados.

Suponhamos que os núcleos de dois átomos de hidrogênio, um localizado na origem, o outro no ponto com vetor de posição \mathbf{R} , estejam no eixo z . O elétron do primeiro átomo está em \mathbf{r}_1 , e o do outro em $\mathbf{R} + \mathbf{r}_2$.



O hamiltoniano para este sistema será escrito

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (665)$$

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{\nabla}_1^2 + \vec{\nabla}_2^2) - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} \quad (666)$$

$$\hat{V} = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} - \frac{e^2}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_1|} - \frac{e^2}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_2|} \quad (667)$$

Os átomos não perturbados estão em seus estados fundamentais, de sorte que o

autoestado de \hat{H}_0 é dado por

$$u_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = u_{100}(\mathbf{r}_1) u_{100}(\mathbf{r}_2) \quad (668)$$

onde

$$u_{100}(r, \theta, \phi) = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} 2 \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) Y_{00}(\theta, \phi)$$

Para que o potencial \hat{V} possa ser tratado perturbativamente, suporemos o caso em que $R \gg a_0$, onde a_0 é o raio de Bohr, o que acarreta que $\frac{r_1}{R}$ e $\frac{r_2}{R}$ são ambos muito menores do que 1.

Neste caso, expandindo \hat{V} em potências de $\frac{1}{R}$ (com o uso da fórmula do binômio de Newton) teremos, após vários cancelamentos, e desprezando termos

da ordem de $(r/R)^4$ e menores,

$$V = e^2 \frac{1}{R^3(x_1x_2 + y_1y_2 - 2z_1z_2)} \quad (669)$$

Note inicialmente que $\langle m | \hat{V} | m \rangle = 0$, pois a função de onda $u_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ é uma

função par de \mathbf{r}_1 e de \mathbf{r}_2 , enquanto que \hat{V} (como mostra a Eq.(670)) é ímpar

em \mathbf{r}_1 e em \mathbf{r}_2 . Assim, o termo que iremos calcular, a correção de segunda ordem à energia, é o termo dominante na abordagem perturbativa. Como ele dependerá de \hat{V}^2 , teremos uma interação do tipo $1/R^6$.

Olhando, na eq.(665), a expressão para W_2 , que denotaremos por $W(R)$, temos

$$W_2 = \sum_{n \neq m} \frac{|\langle m | \hat{V} | n \rangle|^2}{E_0 - E_n}, \quad (670)$$

onde vemos que $W(R)$ é negativa, pois o numerador é positivo e o denominador é negativo, já que $E_0 < E_n$, para todo $n \neq 0$. Logo, trata-se de

uma interação atrativa e proporcional a $1/R^6$, para grande R . Estas conclusões permanecem válidas para qualquer par de átomos cujos estados fundamentais sejam não-degenerados e esfericamente simétricos.

é possível (A. Unsold, 43,563(1927)) obter um limite superior para a quantidade

positiva $-W(R)$, substituindo, em (671), todos os E_n (com $n \neq 0$) pela

energia do estado excitado mais baixo para o qual $\langle 0 | \hat{V} | n^* \rangle$ é diferente de zero.

Vamos denotá-la por E_{n^*} . De fato, neste caso teremos

$$\sum_{n \neq 0} |\langle 0 | \hat{V} | n \rangle|^2 = \sum_n \langle 0 | \hat{V} | n \rangle \langle n | \hat{V} | 0 \rangle - (\langle 0 | \hat{V} | 0 \rangle)^2 = \langle 0 | \hat{V}^2 | 0 \rangle - (\langle 0 | \hat{V} | 0 \rangle)^2 \quad (671)$$

e, levando em conta que $\langle 0 | \hat{V} | 0 \rangle = 0$,

$$-W(R) \leq \frac{\langle 0 | \hat{V}^2 | 0 \rangle}{E_{n^*} - E_0} \quad (672)$$

Autor: Henrique Fleming

O estado n^* é aquele em que ambos os átomos estão em estados com número quântico principal $n = 2$, de modo que

$$E_0 = -2 \frac{e^2}{2a_0}$$

e

$$E_{n^*} = -2 \frac{e^2}{8a_0}$$

ou ainda

$$E_{n^*} - E_0 = \frac{3e^2}{4a_0} \quad (673)$$

Do resultado obtido acima chega-se a

$$\hat{V}^2 = \frac{e^4}{R^6} \left(x_1^2 x_2^2 + y_1^2 y_2^2 + 4z_1^2 z_2^2 + 2x_1 x_2 y_1 y_2 - 4x_1 x_2 z_1 z_2 - 4y_1 y_2 z_1 z_2 \right) \quad (674)$$

Todos os termos do tipo $\langle 0 | x_1 x_2 y_1 y_2 | 0 \rangle$ são nulos, pois são funções ímpares de cada coordenada. Por exemplo,

$$\langle 0 | x_1 y_1 x_2 y_2 | 0 \rangle = \langle 0 | x_1 y_1 | 0 \rangle \langle 0 | x_2 y_2 | 0 \rangle \quad (675)$$

e

$$\langle 0 | x_1 = K \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} dy_1 \int_{-\infty}^{\infty} dz_1 x_1 y_1$$

$$K \int_{-\infty}^{\infty} dz_1 \int_{-\infty}^{\infty} dy_1 y_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 x_1$$

=

e a integral em x_1 dá zero, pois o intervalo de integração é simétrico e o integrando é ímpar. Já os termos quadráticos, como $x_1^2 x_2^2$, dão

$$\langle 0|x_1^2 x_2^2|0\rangle = \langle 0|x_1^2|0\rangle \langle 0|x_2^2|0\rangle \quad (676)$$

e

$$\langle 0|x_1^2|0\rangle = \frac{1}{3} \int d^3\mathbf{r} r^2 |u_{100}(\mathbf{r})|^2 = \frac{4}{3a_0^3} \int_0^\infty dr r^4 \exp -\frac{2r}{a_0} = a_0^2 \quad (677)$$

onde usamos

$$u_{100}(\mathbf{r}) = \frac{2}{a_0^{3/2}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) Y_{00}(\theta, \phi)$$

Então

$$\langle 0|x_1^2 x_2^2|0\rangle = a_0^4 \quad (678)$$

obtendo-se o mesmo valor para $\langle 0|y_1^2 y_2^2|0\rangle$ e $\langle 0|z_1^2 z_2^2|0\rangle$ em consequência,

$$\langle 0|\hat{V}^2|0\rangle = 6a_0^4 \frac{e^4}{R^6} \quad (679)$$

e

$$W(E) \geq -\frac{8e^2 a_0^5}{R^6} \quad (680)$$

Usando o método variacional é possível determinar um limite superior

para $W(R)$ (Schiff, *Quantum Mechanics*, 3rd. edition, pg.262). Obtém-se

$$W(R) \leq -\frac{6e^2 a_0^5}{R^6} \quad (681)$$

e, portanto,

$$-8e^2 a_0^5 \frac{1}{R^6} \leq W(R) \leq -\frac{6e^2 a_0^5}{R^6} \quad (682)$$

Cálculos variacionais mais detalhados mostram que o coeficiente numérico em $W(R)$ é muito aproximadamente 6,50.

Apêndice

Teoria das perturbações

Suponhamos que saibamos tudo sobre o sistema cujo hamiltoniano \hat{H}_0 , o hamiltoniano não perturbado. Nosso interesse é utilizar este conhecimento para obter soluções aproximadas para o sistema cujo hamiltoniano é

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (683)$$

onde \hat{V} , dito a *perturbação*, é pequeno. Podemos, para tornar mais simples as deduções, escrever a perturbação como $\lambda\hat{V}$, com λ pequeno. No final dos cálculos tomaremos $\lambda = 1$.

As autofunções da energia de \hat{H}_0 , denotadas por $u_k(\mathbf{r})$, satisfarão

$$\hat{H}_0 u_k = E_k u_k \quad (684)$$

o que identifica os E_k como sendo os níveis de energia não perturbados.

As funções de onda e níveis de energia perturbados serão escritos

$$\hat{H}\psi = W\psi \quad (685)$$

e, expandidos em séries de potências de λ , dão

$$\psi = \psi_0 + \lambda\psi_1 + \lambda^2\psi_2 + \lambda^3\psi_3 \dots \quad (686)$$

$$W = W_0 + \lambda W_1 + \lambda^2 W_2 + \lambda^3 W_3 + \dots \quad (687)$$

e, colocados na Eq.(684), levam a

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V})(\psi_0 + \lambda \psi_1 + \dots)(W_0 + \lambda W_1 + \dots)(\psi_0 + \lambda \psi_1 + \dots) \quad (688)$$

Igualando os coeficientes das mesmas potências de λ , obtemos

$$(\hat{H}_0 - W_0)\psi_0 = 0 \quad (689)$$

$$(\hat{H}_0 - W_0)\psi_1 = (W_1 - \hat{V})\psi_0 \quad (690)$$

$$(\hat{H}_0 - W_0)\psi_2 = (W_1 - \hat{V})\psi_1 + W_2\psi_0 \quad (691)$$

$$(\hat{H}_0 - W_0)\psi_3 = (W_1 - \hat{V})\psi_2 + W_2\psi_1 + W_3\psi_0 \quad \text{etc} \quad (692)$$

A primeira equação nos diz que ψ_0 é uma das autofunções não perturbadas, e W_0 é o seu autovalor. Tomemos $\psi_0 = u_m$, e $W_0 = E_m$. Suponhamos que u_m não seja degenerado.

Na segunda das equações acima, podemos substituir

$$\psi_1 \rightarrow \psi'_1 = \psi_1 + K_1\psi_0$$

sem violar a equação. Escolhamos K_1 de modo tal que

$$(\psi'_1, \psi_0) = 0$$

e passemos a chamar ψ'_1 de ψ_1 . Na terceira equação podemos substituir

$$\psi_2 \rightarrow \psi'_2 = \psi_2 + K_2\psi_0,$$

escolher K_2 de forma que

$$(\psi'_2, \psi_0) = 0$$

e passar a chamar ψ'_2 de ψ_2 , e assim por diante. Desta forma, teremos funções ψ_s ($s \neq 0$) que satisfazem as equações acima e são, todas, ortogonais a ψ_0 .

Nas equações (690) e seguintes, tomemos o produto escalar, termo a termo, por ψ_0 . Tomemos como exemplo a terceira delas. Teremos

$$(\psi_0, (\hat{H}_0 - W_0)\psi_2) = (\psi_0, (W_1 - \hat{V})\psi_1) + (\psi_0, W_3\psi_0) \quad (693)$$

que tem como resultado

$$0 = -(\psi_0, \hat{V}\psi_1) + W_2 \quad (694)$$

ou

$$W_2 = (\psi_0, \hat{V}\psi_1) \quad (695)$$

e, de maneira geral,

$$W_s = (\psi_0, \hat{V}\psi_{s-1}) \quad (696)$$

Por outro lado, ψ_1 pode ser expandida nas autofunções não perturbadas,

$$\psi_1 = \sum_n a_n^{(1)} u_n \quad (697)$$

Levando (698) à segunda das equações (690), temos

$$\sum_n a_n^{(1)} (\hat{H}_0 - E_m) u_m = (W_1 - \hat{V}) u_m \quad (698)$$

Mas $a_m^{(1)} = 0$, como consequência de

$$(\psi_0, \psi_s) = 0$$

De (699) segue então, sem dificuldade, tomando o produto escalar com u_k , que

$$a_k^{(1)} = \frac{\langle k | \hat{V} | m \rangle}{E_m - E_k} \quad (699)$$

Levando este resultado à (696), e lembrando que $\psi_0 = u_m$,

$$W_2 = \langle m | \hat{V} | \sum_{k \neq m} \frac{\langle k | \hat{V} | m \rangle}{E_m - E_k} | k \rangle \rangle \quad (700)$$

ou

$$W_2 = \sum_{k \neq m} \frac{\langle m | \hat{V} | k \rangle \langle k | \hat{V} | m \rangle}{E_m - E_k} \quad (701)$$

ou ainda,

$$W_2 = \sum_{k \neq m} \frac{|\langle k | \hat{V} | m \rangle|^2}{E_m - E_k} \quad (702)$$

que é o resultado que foi usado no texto.