

# FORÇA DE VAN DER WAALS

Priscila França Guidini N°USP: 7563860  
Tereza Mendes  
Mecânica Quântica

## 1. Introdução

Ao aproximar-se dois átomos surgem forças de interação entre eles. Porém a força exercida entre dois átomos neutros muda com a ordem de magnitude da distância de separação  $R$  entre eles.

Considerando, por exemplo dois átomos de hidrogênio, quando a separação  $R$  entre eles, for da ordem de dimensões atômicas (ou seja for da ordem do raio de Bohr -  $a_0 \sim 0,52$  Angstrom) as funções de onda eletrônicas se sobrepõem, e os dois átomos se atraem, formando uma molécula de  $H_2$ . A energia potencial do sistema tem um mínimo para um certo valor  $R_e$  da distância  $R$  entre os átomos. A origem física dessa atração (e portanto, da ligação química) reside no fato de que os elétrons podem oscilar entre dois átomos. As funções de onda estacionárias já não são localizadas somente no núcleo e isso reduz a energia do estado fundamental.

À grandes distâncias o fenômeno muda completamente. Os elétrons já não podem se mover de um átomo para o outro, uma vez que a amplitude de probabilidade de tal processo diminui com a redução da sobreposição das funções de onda. Tal processo diminui exponencialmente com a distância. Então, o feito preponderante é a interação eletrostática entre os momentos de dipolo dos dois átomos neutros. Isso dá origem a uma energia total que é atrativa e que decresce, não exponencialmente, mas da ordem de  $\frac{1}{R^6}$ . Essa é a origem da Força de Van der Waals.

A natureza das forças de Van der Waals é a mesma das forças responsáveis pelas ligações químicas: a Hamiltoniana é eletrostática em ambos os casos. Somente a variação da energia dos estados quânticos estacionários do sistema de dois átomos com respeito a  $R$  permite definir e diferenciar esses dois tipos de forças.

As forças de Van der Waals desempenham um importante papel na físico-química, especialmente quando os dois átomos considerados não possuem elétrons na camada de valência ( força entre gases raros, moléculas estáveis, etc.) Essas são parcialmente responsáveis pela diferença existente entre um gás real e uma gás ideal. Finalmente, pode se dizer que as forças de Van der Waals são forças de longo alcance e são as responsáveis pela estabilidade de colóides.

## 2. A Hamiltoniana de interação eletrostática de dois átomos de hidrogênio

Será determinado primeiramente a expressão para a Hamiltoniana de interação dipolo-dipolo entre dois

átomos de hidrogênio neutros.

### 2.1 Notação

Os dois prótons dos dois átomos de hidrogênio serão considerados imóveis devido ao fato, da massa dos mesmo ser aproximadamente 1836 maior que a massa do elétron. Na figure [ 1 ], os prótons estão situados entre os pontos  $A$  e  $B$ .

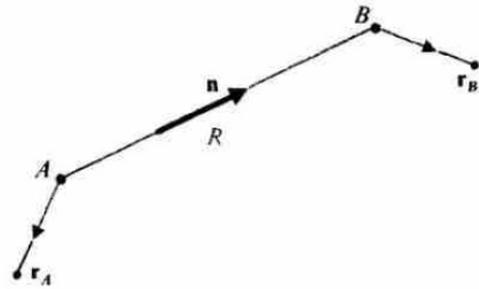


Figure 1: A posição relativa dos dois átomos de hidrogênio.  $R$  é a distância entre os dois prótons que estão situados entre os pontos  $A$  e  $B$  e  $\mathbf{n}$  é um vetor unitário na linha que os une.  $\mathbf{r}_A$  e  $\mathbf{r}_B$  são os vetores de posição dos dois elétrons com respeito as pontos  $A$  e  $B$  respectivamente.

$$\mathbf{R} = \mathbf{OB} - \mathbf{OA} \quad (1)$$

$$R = |\mathbf{R}| \quad (2)$$

$$\mathbf{n} = \frac{\mathbf{R}}{|\mathbf{R}|} \quad (3)$$

$R$  é a distância entre os dois átomos, e  $\mathbf{n}$  é um vetor unitário na linha que une os dois átomos. Sendo  $\mathbf{r}_A$  o vetor posição do elétron correspondente ao átomo  $A$  com respeito ao ponto  $A$  e  $\mathbf{r}_B$  o vetor posição do elétron correspondente ao átomo  $B$  com respeito a  $B$ . Sendo:

$$\mathbf{D}_A = q\mathbf{r}_A \quad (4)$$

$$\mathbf{D}_B = q\mathbf{r}_B \quad (5)$$

o momento de dipolo elétrico dos dois átomos ( $q$  é a carga do elétron)

Será considerado que:

$$R \gg |\mathbf{r}_A|, |\mathbf{r}_B| \quad (6)$$

Embora eles sejam idênticos, os elétrons dos dois átomos estão bem separados e suas funções de onda não se sobrepõem. Por essa razão não será necessário usar o postulado de simetrização.

## 2.2 Cálculo da energia eletrostática de interação.

O átomo  $A$  cria no átomo  $B$  um potencial eletrostático  $U$  com que as cargas de  $B$  interagem. Isto dá origem a uma energia de interação  $w$ .

$U$  pode ser calculado em termos de  $R$ ,  $\mathbf{n}$  e dos momentos de multipolo do átomo  $A$ . Desde que  $A$  é neutro, a contribuição mais importante para  $U$  é o momento de dipolo magnético  $\mathbf{D}_A$ . Similarmente, desde que  $B$  é neutro o termo mais importante em  $w$  é a interação entre os momentos de dipolo  $\mathbf{D}_B$  de  $B$  e o campo elétrico  $\mathbf{E} = -\nabla U$  que é essencialmente criado por  $\mathbf{D}_A$ . Porém existem termos de contribuição menores (dipolo-quadrupolo, quadrupolo-quadrupolo, etc.) e  $w$  pode ser escrito como:

$$w = w_{dd} + w_{dq} + w_{qd} + w_{qq} + \dots \quad (7)$$

Para calcular  $w_{dd}$ , inicia-se com a expressão para o potencial eletrostático criado por  $D_A$  em  $B$ :

$$U(\mathbf{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{D_A \cdot \mathbf{R}}{R^3} \quad (8)$$

Assim temos que:

$$\mathbf{E} = -\nabla_{\mathbf{R}} U = -\frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R^3} [\mathbf{r}_A - 3(\mathbf{r}_A \cdot \mathbf{n})\mathbf{n}] \quad (9)$$

E conseqüentemente:

$$w_{dd} = -\mathbf{E} \cdot \mathbf{D}_B = \frac{e^2}{R^3} [\mathbf{r}_A \cdot \mathbf{r}_B - 3(\mathbf{r}_A \cdot \mathbf{n})(\mathbf{r}_B \cdot \mathbf{n})] \quad (10)$$

Sendo  $e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$  e usando as expressões (4) e (5) para  $\mathbf{D}_A$  e  $\mathbf{D}_B$ . E considerando o eixo  $O_z$  paralelo à  $\mathbf{n}$  a equação (10) pode ser escrita como:

$$w_{dd} = \frac{e^2}{R^3} (x_A x_B + y_A y_B - 2z_A z_B) \quad (11)$$

Em mecânica quântica  $W_{dd}$  torna-se o operador  $W_{dd}$  que pode ser obtido substituindo na equação (11)  $x_A$ ,

$y_A, \dots, z_B$  pelos correspondentes observáveis  $X_A, Y_A, \dots, Z_B$ , que agem no estado de subespaço  $\epsilon_A$  e  $\epsilon_B$  dos dois átomos de hidrogênio.

$$W_{dd} = \frac{e^2}{R^3} (X_A X_B + Y_A Y_B - 2Z_A Z_B) \quad (12)$$

## 3. Força de Van der Waals entre dois átomos de hidrogênio no estado fundamental 1 s.

### 3.1 Existência de um potencial atrativo- $\frac{C}{R^6}$

#### 3.1.1 Princípio do cálculo

A Hamiltoniana do sistema é:

$$H = H_{0A} + H_{0B} + W_{dd} \quad (13)$$

onde  $H_{0A}$  e  $H_{0B}$  são as energias dos átomos  $A$  e  $B$  quando eles estão isolados.

Na ausência de  $W_{dd}$  os auto estados de  $H$  são dados pela equação:

$$(H_{0A} + H_{0B}) |\varphi_{n,l,m}^A; \varphi_{n',l',m'}^B\rangle = (E_n + E_{n'}) |\varphi_{n,l,m}^A; \varphi_{n',l',m'}^B\rangle \quad (14)$$

Em particular, o estado fundamental de  $H_{0A} + H_{0B}$  é  $|\varphi_{1,0,0}^A; \varphi_{1,0,0}^B\rangle$  de energia  $-2E_I$ , que é não-degenerado (não será considerados os spins).

O problema consiste em avaliar a mudança no estado fundamental devido a  $W_{dd}$  e, em particular nota-se uma dependência com  $R$ . A mudança representa a interação da energia potencial de dois átomos no estado fundamental.

Desde que  $W_{dd}$  é muito menor que  $H_{0A}$  e  $H_{0B}$  pode-se calcular esse efeito através de teoria de perturbação estacionária.

#### 3.1.2 Efeito de primeira ordem da interação dipolo-dipolo.

A correção de primeira ordem:

$$\epsilon_1 = \langle \varphi_{1,0,0}^A; \varphi_{1,0,0}^B | W_{dd} | \varphi_{1,0,0}^A; \varphi_{1,0,0}^B \rangle \quad (15)$$

é zero.  $\epsilon_1$  envolve de acordo com a equação (12) para  $W_{dd}$ , produtos da forma  $\langle \varphi_{1,0,0}^A | X_A | \varphi_{1,0,0}^A \rangle \langle \varphi_{1,0,0}^B | X_B | \varphi_{1,0,0}^B \rangle$  (e representações análogas as de  $X_A$  podem ser reescritas substituindo  $X_A$  por  $Y_A, Z_A$  e  $X_B$  por  $Y_B$  e  $Z_B$ ), que são zero, desde que, no estado estacionário do átomo, os valores médios das componentes do operador posição sejam nulas.

Os outros termos,  $W_{dq}, W_{qd}, W_{qq}, \dots$  da expansão (7) envolvem o produto de dois momentos de multipolo, um relativo ao átomo  $A$  e outro relativo ao átomo  $B$  onde

pelo menos um deles é de ordem maior que 1. Suas contribuições são igualmente nulas em primeira ordem: eles são expressos em termos dos valores médios no estado fundamental de operadores de multipolo de ordem maior ou igual a um. Os valores médios são zero para os estados em  $l=0$  (regra do triângulo dos coeficientes Clebsch-Gordan). Portanto pode-se encontrar os efeitos de segunda ordem para  $W_{dd}$  que constituem a correção mais importante para a energia.

### 3.1.3 Efeito de segunda ordem da interação dipolo-dipolo.

As correções de segunda ordem podem ser escritas com:

$$\epsilon_2 = \sum_{\substack{nlm \\ n'l'm'}} \left| \frac{\langle \varphi_{n,l,m}^A; \varphi_{n',l',m'}^B | W_{dd} | \varphi_{1,0,0}^A; \varphi_{1,0,0}^B \rangle}{-2E_1 - E_n - E_{n'}} \right|^2 \quad (16)$$

onde a notação  $\sum$  significa que o estado  $|\varphi_{1,0,0}^A; \varphi_{1,0,0}^B\rangle$  é excluído da somatória.

Desde que,  $W_{dd}$  é proporcional a  $\frac{1}{R^3}$ ,  $\epsilon_2$  é proporcional a  $\frac{1}{R^6}$ . Além disso, todas as energias do denominador são negativas, uma vez que se inicia do estado fundamental. Logo, a interação de dipolo-dipolo dá origem a uma energia negativa proporcional a  $\frac{1}{R^6}$ .

$$\epsilon_2 = -\frac{C}{R^6} \quad (17)$$

As forças de Van der Waals são portanto atrativas e variam com  $\frac{1}{R^7}$ .

Finalmente pode-se calcular a expansão para o estado fundamental em primeira ordem em  $W_{dd}$ . Usando a fórmula  $|\Psi_n(\lambda)\rangle = |\varphi_n\rangle + \sum_{p \neq n} \frac{\langle \varphi_p | W | \varphi_n \rangle}{E_n - E_p} |\varphi_p\rangle + O(\lambda^2)$ , temos que:

$$\begin{aligned} |\Psi_0\rangle &= |\varphi_{1,0,0}^A; \varphi_{1,0,0}^B\rangle \\ &+ \sum_{\substack{nlm \\ n'l'm'}} \left| \varphi_{n,l,m}^A; \varphi_{n',l',m'}^B \right\rangle \\ &\frac{\langle \varphi_{n,l,m}^A; \varphi_{n',l',m'}^B | W_{dd} | \varphi_{1,0,0}^A; \varphi_{1,0,0}^B \rangle}{-2E_1 - E_n - E_{n'}} + \dots \end{aligned} \quad (18)$$

## 3.2 Cálculo aproximado da constante C

De acordo com as equações (16) e (12), a constante  $C$  que aparece na equação (17) é dada por:

$$C = e^4 \sum_{\substack{nlm \\ n'l'm'}} \left| \frac{\langle \varphi_{n,l,m}^A; \varphi_{n',l',m'}^B | (X_A X_B + Y_A Y_B - 2Z_A Z_B) | \varphi_{1,0,0}^A; \varphi_{1,0,0}^B \rangle}{2E_i + E_n + E_{n'}} \right|^2 \quad (19)$$

Deve-se ter  $n \geq 2$  e  $n' \geq 2$ . Para os estados ligados,  $|E_n| = \frac{E_I}{n^2}$  é muito menor que  $E_I$  e o erro não é

significativo se substituir na equação (19)  $E_n$  e  $E_{n'}$  por 0. Para estados com espectro contínuo,  $E_n$  varia entre 0 e  $+\infty$ . A matriz dos elementos do numerador torna-se pequena, no entanto, como o tamanho de  $E_n$  torna-se apreciável, desde que a oscilação espacial da função de onda seja numerosa na região em que  $\varphi_{1,0,0}(r)$  seja não nula.

A ordem de magnitude de  $C$  pode ser estimada substituindo as energias no denominador da equação (19) por  $2E_I$ . Usando a relação de fechamento e o fato de que os elementos da diagonal de  $W_{dd}$  é zero obtém-se:

$$C \approx \frac{e^4}{2E_I} \langle \varphi_{1,0,0}^A; \varphi_{1,0,0}^B | (X_A X_B + Y_A Y_B - 2Z_A Z_B)^2 | \varphi_{1,0,0}^A; \varphi_{1,0,0}^B \rangle \quad (20)$$

Essa expressão é simples de ser calculada: usando a simetria esférica do estado  $1s$ , o valor médio dos termos cruzados do tipo  $X_A Y_A, X_B Y_B \dots$  são zero. Além disso, pela mesma razão, as várias quantidades.

$$\langle \varphi_{1,0,0}^A | X_A^2 | \varphi_{1,0,0}^A \rangle \cdot \langle \varphi_{1,0,0}^A | Y_A^2 | \varphi_{1,0,0}^A \rangle \dots \langle \varphi_{1,0,0}^B | Z_B^2 | \varphi_{1,0,0}^B \rangle$$

são iguais a um terço do valor médio de  $\mathbf{R}_A^2 = X_A^2 + Y_A^2 + Z_A^2$ . Assim temos, usando a expressão para a função de onda  $\varphi_{1,0,0}(\mathbf{r})$

$$C \approx \frac{e^4}{2E_I} \times 6 \left| \langle \varphi_{1,0,0}^A | \frac{\mathbf{R}_A^2}{3} | \varphi_{1,0,0}^A \rangle \right|^2 = 6e^2 a_0^5 \quad (21)$$

(onde  $a_0$  é o raio de Bohr) e conseqüentemente:

$$e \approx -6e^2 \frac{a_0^5}{R^6} = -6 \frac{e^2}{R} \left( \frac{a_0}{R} \right)^5 \quad (22)$$

O cálculo anterior é válido somente se  $a_0 \ll R$  (não ocorrendo a sobreposição das funções de onda). Então  $\epsilon_2$  é da ordem da interação eletrostática entre duas cargas  $q$  e  $-q$ , multiplicadas por um fator de redução  $\left(\frac{a_0}{R}\right)^5$

## 4. Discussão

### 4.1 Interpretação “dinâmica” da força de Van der Waals

A qualquer instante, o momento de dipolo elétrico de cada átomo tem valor médio zero no estado fundamental  $|\varphi_{1,0,0}^A\rangle$  ou  $|\varphi_{1,0,0}^B\rangle$ . Isso não significa que qualquer medida individual de um componente de um dipolo tenha rendimento zero. Se for realizada uma medida, geralmente encontra-se um valor não-nulo, porém a probabilidade de encontrar um valor oposto é a mesma. O dipolo de um átomo de hidrogênio no estado fundamental deve, portanto, ser pensado como estando constantemente submetidos a flutuações aleatórias.

Será negligenciada a influência de um dipolo de um átomo sobre o outro. Desde que os dois dipolos tenham flutuações aleatórias e independentes, suas interações

médias são nulas: isso explica o fato que  $W_{dd}$  não tem efeitos de primeira ordem.

No entanto, os dois dipolos não são realmente independentes. Considerando o campo eletrostático criado pelo dipolo do átomo  $A$  em  $B$ . Esses campos seguem flutuações de  $A$ . O dipolo induzido em  $B$  é então correlacionado com o de  $A$ , então o campo eletrostático que “retorna” para  $A$  não está fortemente correlacionado com o momento de dipolo  $A$ . Embora, o movimento de  $A$  seja aleatório, há interação dele com o próprio campo, que é “refletido” para  $B$ , que não tem um valor médio nulo. Essa é a interpretação física para o efeito de segunda ordem em  $W_{dd}$ .

O aspecto dinâmico é então, usual para entender a origem da força de Van der Waals. Isso considerando, dois átomos de hidrogênio no estado fundamental, com simetria esférica e com uma nuvem eletrostática negativa “estática” (com uma carga positiva no centro da mesma)

## 4.2 Correlação entre dois momentos de dipolo

Agora, será analisado a correlação entre dois dipolos.

Quando  $W_{dd}$ , leva em conta o estado fundamental do sistema ela é maior que  $|\varphi_{1,0,0}^A(r); \varphi_{1,0,0}^B(r)\rangle$ , sendo da forma de  $|\Psi_0\rangle$  (equação (18)). Um simples cálculo mostra que:

$$\langle \Psi_0 | X_A | \Psi_0 \rangle = \dots = \langle \Psi_0 | Z_B | \Psi_0 \rangle = 0 \quad (23)$$

em primeira ordem para  $W_{dd}$

Assim, mesmo na presença de uma interação, o valor médio dos componentes de cada dipolo são zero.

Por outro lado, dois dipolos estão correlacionados, avaliando o valor médio do produto de duas componentes, uma relativa ao dipolo do átomo  $A$  e outra relativa ao dipolo do átomo  $B$ . Se for calculado  $\langle \Psi_0 | (X_A X_B + Y_A Y_B - 2Z_A Z_B) | \Psi_0 \rangle$ , por exemplo de acordo com a equação (12) esse termo não é maior que  $\frac{R^3}{e^2} \langle \Psi_0 | W_{dd} | \Psi_0 \rangle$ . Usando, agora a equação (18), tem-se imediatamente, levando em conta as equações (15) e (16):

$$\langle \Psi_0 | (X_A X_B + Y_A Y_B - 2Z_A Z_B) | \Psi_0 \rangle = 2\epsilon_2 \frac{R^3}{e^2} \neq 0 \quad (24)$$

Então, o valor médio do produto  $X_A X_B$ ,  $Y_A Y_B$  e  $Z_A Z_B$  não são zero, como os produtos dos valores médios  $\langle X_A \rangle \langle X_B \rangle$ ,  $\langle Y_A \rangle \langle Y_B \rangle$ ,  $\langle Z_A \rangle \langle Z_B \rangle$  de acordo com a equação (23). Isso prova a correção entre os dois dipolos.

## 4.3 Modificação de longo alcance da Força de Van der Waals

Os cálculos realizados anteriormente não são validos se os átomos estiverem muito próximos. O campo produzido pelo átomo  $A$  e “refletido” pelo  $B$  retorna para  $A$  com um intervalo de tempo devido à propagação

$A \rightarrow B \rightarrow A$ , argumentando como se as interações fossem instantâneas.

Temos assim que o tempo de propagação não pode mais ser negligenciado quando esse se torna da ordem do tempo de evolução característica do átomo, isto é, da ordem de  $\frac{2\pi}{\omega_{n1}}$ , onde  $\omega_{n1} = \frac{(E_n - E_1)}{\hbar}$  que denota a frequência angular de Bohr. Em outras palavras, no cálculos realizados anteriormente foi assumido que a distância  $R$  entre dois átomos é muito menor que o comprimento de onda  $\frac{2\pi c}{\omega_{n1}}$  do espectro desses átomos (cerca de 1000 Å).

Levando em conta efeitos de propagação nos cálculos temos uma energia de interação que, a longas distâncias, diminui com  $\frac{1}{R^7}$ . O termo  $\frac{1}{R^6}$  aplica-se a uma faixa intermediária de distância, não muito grande (devido ao tempo de defasagem) e nem muito pequeno (para evitar a sobreposição das funções de onda).

## 5. Força de Van der Waals entre um átomo de hidrogênio no estado 1s e um átomo de hidrogênio no estado 2p

### 5.1 Energias do estado estacionário de um sistema de dois átomos. Efeito de ressonância.

O primeiro nível excitado da Hamiltoniana não perturbada  $H_{0A} + H_{0B}$  é oito vezes degenerada. Os subespaços associados são expandidos por oito estados  $|\varphi_{1,0,0}^A(r); \varphi_{2,0,0}^B(r)\rangle; |\varphi_{2,0,0}^A(r); \varphi_{1,0,0}^B(r)\rangle; |\varphi_{1,0,0}^A(r); \varphi_{2,1,0}^B(r)\rangle; |\varphi_{2,1,0}^A(r); \varphi_{2,0,0}^B(r)\rangle$ , com  $m = -1, 0, 1$ ;  $|\varphi_{2,1,m'}^A(r); \varphi_{2,0,0}^B(r)\rangle$ , com  $m' = -1, 0, 1$  que corresponde a situação em que um dos dois átomos está no estado fundamental, enquanto o outro está estado com nível  $n = 2$ .

De acordo com a teoria de perturbação para estados degenerados, deve se diagonalizar uma matriz 8 x 8 que representa a restrição  $W_{dd}$  para um subespaço para se obter os efeitos de correção de primeira ordem de  $W_{dd}$ . Os elementos da matriz  $W_{dd}$  que são não-nulos são aqueles conectados a um estados  $|\varphi_{1,0,0}^A(r); \varphi_{2,1,m}^B(r)\rangle$  para o estado  $|\varphi_{2,1,m'}^A(r); \varphi_{1,0,0}^B(r)\rangle$  Os operadores  $X_A$ ,  $Y_A$ ,  $Z_A$  que aparecem na expressão para  $W_{dd}$  são ímpares e podem aparecer em pares  $|\varphi_{1,0,0}^A(r)\rangle$  somente com  $|\varphi_{2,1,m}^A(r)\rangle$  e um argumento análogo é valido para  $X_B$ ,  $Y_B$ ,  $Z_B$ . Finalmente, a interação dipolo-dipolo é invariante sob a rotação de dois átomos sobre o eixo  $O_z$ , além disso  $W_{dd}$  comuta com  $L_{AZ} + L_{BZ}$  e também, só pode participar de dois estados para que a soma dos autovalores de  $L_{AZ}$  e  $L_{BZ}$  seja a mesma.

Além disso, a precedente matriz 8 x 8 pode ser quebrada em quatro matrizes 2 x 2. Uma delas é inteiramente nula (aquela que diz respeito ao estado 2s), e as outras três são da forma:

$$\begin{pmatrix} 0 & \frac{k_m}{R^3} \\ \frac{k_m}{R^3} & 0 \end{pmatrix} \quad (25)$$

Em que se tem o conjunto

$$\langle \varphi_{1,0,0}^A; \varphi_{2,1,m}^B | W_{dd} | \varphi_{2,1,m}^A; \varphi_{1,0,0}^B \rangle = \frac{k_m}{R^3} \quad (26)$$

$k_m$  é uma constante calculável, de ordem  $e^2 a_0^2$ . Diagonalizando a matriz (25), obtemos os autovalores  $+\frac{k_m}{R^3}$  e  $-\frac{k_m}{R^3}$ , associado respectivamente com os autoestados:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi_{1,0,0}^A; \varphi_{2,1,m}^B\rangle + |\varphi_{2,1,m}^A; \varphi_{1,0,0}^B\rangle)$$

e

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi_{1,0,0}^A; \varphi_{2,1,m}^B\rangle - |\varphi_{2,1,m}^A; \varphi_{1,0,0}^B\rangle)$$

Isso revela o seguinte o seguinte resultado

- A interação de energia varia com  $\frac{1}{R^3}$  e não com  $\frac{1}{R^6}$ , desde que  $W_{dd}$  agora modifica a energia de primeira ordem.

- o sinal de interação pode ser positivo ou negativo (autovalores  $+\frac{k_m}{R^3}$  e  $-\frac{k_m}{R^3}$ ). Há portanto, estados de sistemas de dois átomos para os quais existem atração, e outras para as quais há repulsão.

## 5.2 Transferência de excitação de um átomo para outro.

Os dois estados  $|\varphi_{1,0,0}^A; \varphi_{2,1,m}^B\rangle$  e  $|\varphi_{2,1,m}^A; \varphi_{1,0,0}^B\rangle$  possuem a mesma energia não perturbada e são acoplados por uma perturbação não-diagonal. Isso corresponde a oscilação do sistema de um nível para o outro com uma frequência proporcional ao acoplamento.

Portanto se o sistema começa no estado  $|\varphi_{1,0,0}^A; \varphi_{2,1,m}^B\rangle$  em  $t = 0$  e evolui depois de um certo tempo (para um  $R$  grande e para um tempo grande), para o estado  $|\varphi_{2,1,m}^A; \varphi_{1,0,0}^B\rangle$ . A excitação então passa do átomo  $B$  para o átomo  $A$  e retorna para o átomo  $B$  e assim por diante.

## 6. Interação de um átomo de hidrogênio no estado fundamental com um parede de condução.

Considerando agora, um átomo de hidrogênio  $A$  sozinho situado a uma distância  $d$  de uma parede que será assumida como perfeitamente condutora. O eixo  $O_z$  está perpendicular a parede e passando através do ponto (A) (Figure [ 2 ]). A distancia  $d$  é assumida como sendo muito maior que a distância atômica, além disso a estrutura atômica da parede pode ser ignorada. E será considerado também que as interações atômicas com a imagem eletrônica do outro lado da parede (isto é, com um átomo simétrico com cargas opostas). A energia de interação de dipolo entre o átomo e a parede pode ser

facilmente obtida a partir da expressão (12) para  $W_{dd}$  fazendo as seguintes substituições:

$$\begin{cases} e^2 \rightarrow -e^2 \\ R \rightarrow 2d \\ X_B \rightarrow X'_A = X_A \\ Y_B \rightarrow Y'_A = Y_A \\ Z_B \rightarrow Z'_A = -Z_A \end{cases} \quad (27)$$

(a mudança de  $e^2$  para  $-e^2$  é devido a carga imagem)

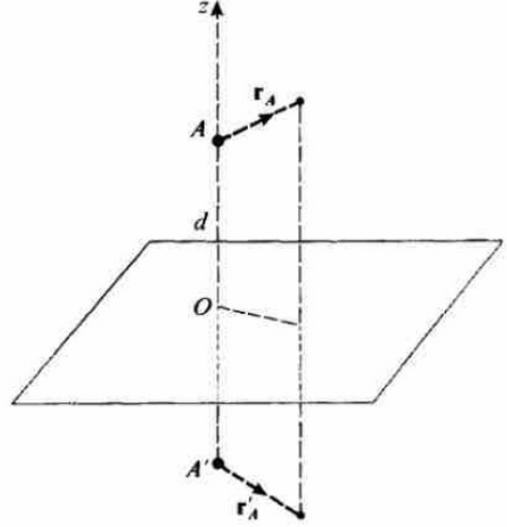


Figure 2: Para calcular a energia de interação de um átomo de hidrogênio com a parede perfeitamente condutora, assume-se que o momento de dipolo elétrico  $q\mathbf{r}_A$  de átomos interagentes com a imagem elétrica - que  $q\mathbf{r}'_A$  ( $d$  é a distância entre o próton  $A$  e a parede)

Assim:

$$W = -\frac{e^2}{8d^3} (X_A^2 + Y_A^2 + 2Z_A^2) \quad (28)$$

Que representa a energia de interação do átomo com a parede [ $W$  atua somente nos graus de liberdade do átomo  $A$ ]

Se o átomo está no estado fundamental, as correções da energia em primeira ordem em  $W$  é então:

$$\epsilon'_1 = \langle \varphi_{1,0,0} | W | \varphi_{1,0,0} \rangle \quad (29)$$

Usando a simetria esférica do estado 1s, obtem -se:

$$\epsilon'_1 = -\frac{e^2}{8d^3} 4 \langle \varphi_{1,0,0} | \frac{\mathbf{R}_A^2}{3} | \varphi_{1,0,0} \rangle = -\frac{e^2 a_0^2}{2d^3} \quad (30)$$

O átomo é então atraído pela parede, a energia de atração ocorre com  $\frac{1}{d^3}$ , e então, a força de atração varia com  $\frac{1}{d^4}$ .

Nesse caso, há uma perfeita correlação entre dois dipolos uma vez que um é imagem do outro.

## Conclusão

A força de Van der Waals surge da interação eletrostática entre dois ou mais átomos. O que origina uma energia atrativa e decrescente. Essa energia é inversamente proporcional à distância  $R$  entre os átomos. A Hamiltoniana que descreve o sistema é dada por  $H = H_{0A} + H_{0B} + W_{dd}$ , onde  $W_{dd}$  representa a interação entre os átomos e é muito menor que os termos  $H_{0A}$  e  $H_{0B}$ , o que permite utilizar a teoria de perturbação para estudar a origem da força de Van der Waals.

## Referências

[1] C. Cohen-Tannoudj, Quantum Mechanics, volume 2, capítulo 11-Stationary perturbation theory, complemento CXI- Van der Waal's forces.

[2] N, Sahurai, Modern Quantum Mechanics, capítulo 5 - Approximation Methods.

[3] D.J. Griffiths, Introduction to Quantum Mechanics, volume 1 , capítulo 6- Teoria de Perturbação Independente do tempo.

[4] R. Shankar, Principle of Quantum Mechanics, capítulo 17 - Time - Independent Perturbation Theory.