



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
CAMPUS PROF. ALBERTO CARVALHO  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA - DFCI**

LUIZ FELIPE DOS S. CUNHA

**Descrição da Aproximação de Born-Oppenheimer na Solução de um Problema  
Quântico de Muitos Corpos Interagentes**

Orientador: Prof. Dr. Adilmo Francisco de Lima

Itabaiana - SE  
2023



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
CAMPUS PROF. ALBERTO CARVALHO  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DO CAMPUS DE ITABAIANA - DFCI**

LUIZ FELIPE DOS S. CUNHA

**Descrição da Aproximação de Born-Oppenheimer na Solução de um Problema  
Quântico de Muitos Corpos Interagentes**

Monografia apresentada ao Departamento de Física do Campus de Itabaiana da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos para a obtenção do título de licenciado em Física, sob a orientação do Prof. Dr. Adilmo Francisco de Lima.

Itabaiana - SE  
2023



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
CAMPUS PROF. ALBERTO CARVALHO  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DO CAMPUS DE ITABAIANA – DFCI**

LUIZ FELIPE DOS S. CUNHA

**Descrição da Aproximação de Born-Oppenheimer na Solução de um Problema  
Quântico de Muitos Corpos Interagentes**

Monografia apresentada ao Departamento de Física do Campus de Itabaiana da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos para a obtenção do título de licenciado em Física, sob a orientação do Prof. Dr. Adilmo Francisco de Lima.

Aprovado em 15 de Dezembro de 2023

Banca Examinadora

---

Prof. Dr. Adilmo Francisco de Lima - UFS

---

Prof. Dr. José Gerivaldo dos Santos Duque – UFS

---

Prof. Dr. André Neves Ribeiro – IFS

Itabaiana-Se  
2023

## RESUMO

A solução de um problema quântico de muitos corpos requer para casos práticos a adoção de um conjunto de aproximações. Entre aquelas que são adotadas, por exemplo, no contexto de cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (dependente e independente do tempo), Hartree-Fock e pós-Hartree-Fock se destaca a de Born-Oppenheimer como um primeiro degrau no processo de simplificação e resolução do problema. Neste trabalho de conclusão de curso abordaremos detalhadamente essa aproximação e a colocaremos no contexto da mecânica quântica, desde as equações de Schroedinger de uma única partícula até o problema mecânico quântico de um sistema de várias partículas.

**Palavras-chave:**

Mecânica quântica, problema quântico de muitos corpos, aproximação de Born-Oppenheimer.

## ABSTRACT

The solution of a quantum many-body problem requires, for practical cases, the adoption of a set of approximations. Among these, for example, in the context of calculations based on the Density Functional Theory (both time-dependent and independent), Hartree-Fock and post-Hartree-Fock, the Born-Oppenheimer approximation stands out as a first step in simplifying the process and solving problem. In this course conclusion work, we will discuss this approximation in detail, and place it within the context of quantum mechanics, starting from the Schroedinger equations for a single particle and extending to the quantum mechanical problem of a system comprising multiple particles.

**Keywords:**

Quantum Mechanics, many-body quantum problem, Born-Oppenheimer approximation

## SUMÁRIO

1. Introdução .....	07
2. O problema mecânico quântico de um sistema de uma partícula.....	08
3. O problema mecânico quântico de um sistema de muitas partículas.....	11
4. Aproximação de Born-Oppenheimer.....	11
5. Conclusões.....	14
Apêndice.....	15
Referências.....	19

## 1. INTRODUÇÃO

No início do século XX, os cientistas estavam começando a descobrir que os comportamentos das partículas atômicas e subatômicas não podiam ser explicados pelas leis da Física Clássica [1]. Nesse sentido, Max Planck em 1901 introduziu o conceito de quantização da energia para explicar o comportamento da radiação térmica e formulou a lei da radiação do corpo negro. Albert Einstein em 1905, por sua vez, contribuiu com a teoria dos fótons para explicar o efeito fotoelétrico. A descoberta de que a energia estava quantizada e que a matéria exibia um comportamento dual onda-partícula (teoria de De Broglie) estabeleceu as bases para o problema quântico de um único corpo através da equação de Schroedinger em 1926, uma equação fundamental para a Mecânica Quântica, assim como as equações de Maxwell são para o Eletromagnetismo. A Mecânica Quântica de Schroedinger permitiu descrever o comportamento dos átomos de modo geral, em especial, átomos com um único elétron ou hidrogenóides e foi um passo fundamental para descrição adequada da matéria.

A aplicação da equação de Schroedinger para estudar sistemas com muitas partículas trouxe desafios significativos, pois a interação entre partículas é um problema complexo e por consequência a solução da equação não poderia mais ser resolvida de forma analítica. A teoria de perturbação [6] e as técnicas de aproximação variacional [6] se tornaram essenciais para lidar com sistemas complexos de muitos corpos interagentes, permitindo estimar propriedades observáveis de energias em sistemas quânticos.

Nesse contexto também surgiu a aproximação de Born-Oppenheimer em 1927 que desempenha um papel fundamental na resolução de problemas envolvendo muitos corpos interagentes [3]. Ela é um primeiro nível de aproximação adotado pelos métodos de cálculo de estrutura eletrônica de moléculas e dos sólidos que são bastante conhecidos pela comunidade de Física e Química Quântica Computacional, como os baseados na Teoria do funcional de densidade (DFT), modelos do tipo Hartee-Fock HF e pós HF.

Em síntese, a aproximação de Born-Oppenheimer permite simplificar a descrição do comportamento de partículas em um sistema complexo, considerando a separação entre as variáveis eletrônicas e nucleares. Isto é, ocorre uma separação do Hamiltoniano do sistema, separando o movimento nuclear do eletrônico. Seus efeitos dependem da propriedade do sistema em estudo. Por exemplo, essa aproximação muda o valor da energia do estado tripleto da molécula de metileno por um fator de  $40 \text{ cm}^{-1}$ , o que é relativamente pequeno quando comparado a escala de energia de ligações moleculares, mas relevante para escala de energia de medidas de espectroscopia.

O principal objetivo desse trabalho de conclusão de curso é descrever a aproximação de Born-Oppenheimer e mostrar a sua função no estudo de sistemas quânticos de muitas partículas interagentes. Para cumprir esse objetivo, o texto a seguir foi dividido em três seções. A parte seguinte descreve como chegar ao problema quântico de um sistema de uma única partícula como o de um elétron no átomo de hidrogênio. A segunda seção generaliza o problema de única partícula para um problema quântico de um sistema de várias partículas interagentes. Na terceira seção é realizada a descrição detalhada da aproximação de Born-Oppenheimer. Por fim, são apresentadas as conclusões. Existe ainda alguns apêndices descrevendo algumas demonstrações que foram evitadas no texto principal.

## 2. O PROBLEMA MECÂNICO QUÂNTICO DE UM SISTEMA DE UMA PARTÍCULA

Novos conceitos, ideias e ferramentas de cálculo foram introduzidos a partir do desenvolvimento da Mecânica Quântica. Por exemplo, para a descrição das propriedades de uma partícula de massa  $m$  que se move ao longo de uma direção “ $x$ ” e está sujeita a um potencial  $V(x,t)$  é preciso encontrar a função de onda associada à partícula em questão, representada por  $\Psi(x,t)$ , que é obtida ao resolvermos a equação diferencial denominada de equação de Schroedinger [3].

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t)\Psi(x,t) \quad (1.0)$$

onde  $i$  é a unidade imaginária ( $i^2 = -1$ ) e  $\hbar$  é a constante de Planck reduzida ( $\hbar = h/2\pi$ ).

A função de onda é o que caracteriza a partícula em um dado estado. Max Born inseriu uma interpretação para a função de onda é que para o quadrado do módulo da função de onda, isto é,  $|\Psi(x,t)|^2$ , que se relaciona com a densidade de probabilidade, logo, a probabilidade seria dada então por:  $|\Psi(x,t)|^2 dx$ , a qual seria, basicamente, a chance de se encontrar a partícula em um comprimento “ $dx$ ”.

Nos casos em que a energia potencial é independente de “ $t$ ”, a equação diferencial parcial (1) pode ser transformada em duas equações diferenciais ordinárias usando o método de separação de variáveis (ver apêndice A). Assim, a equação (1.0) se transforma em:

$$\frac{d\varphi(t)}{dt} = -\frac{iE}{\hbar} \varphi(t) \quad (1.1)$$

e

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (1.2)$$

Sendo  $t$  a variável de tempo e  $E$  a energia do sistema.

A equação (1.1) é a parte dependente do tempo da equação de Schroedinger cuja solução é da forma:

$$\varphi(t) = e^{(-iEt/\hbar)} \quad (1.3)$$

Por outro lado, a equação (1.2) para ser resolvida depende da forma de  $V(x)$ . Ela é chamada de equação de Schroedinger independente do tempo. Pode-se reescrevê-la de forma mais conveniente, para isso considere a energia total, isto é, cinética mais potencial, representada na forma de uma Hamiltoniana, isto é:

$$H(x, p) = \frac{p^2}{2m} + V(x) \quad (1.4)$$

onde o operador Hamiltoniano correspondente é obtido pela substituição canônica  $p \rightarrow i\hbar(\partial/\partial x)$  ou

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \quad (1.5)$$

Assim, a equação de Schroedinger independente do tempo (1.2) pode ser reescrita na forma seguinte:

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad (1.6)$$

Essa é uma equação de autovalores ( $E$ ) e autovetores  $\psi(x)$  que podem ser determinadas de forma algébrica (Ver apêndice B).

Podemos reescrever o problema descrito acima para uma partícula sujeita a um potencial tridimensional. Isto é, seja agora  $V(\vec{r})$  onde  $\vec{r} = x\hat{i} + y\hat{j} + z\hat{k}$  é o vetor de posição da partícula. O operador Hamiltoniano ficará (será omitido o “^” para simplificar a notação):

$$H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z) \quad (2.0)$$

onde podemos designar

$$p_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} \quad e \quad p_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \quad (2.1)$$

ou

$$\vec{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla \quad (2.2)$$

assim a equação de Schroedinger fica:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(x, y, z) + V(x, y, z) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z) \quad (2.3)$$

onde

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.4)$$

é o operador Laplaciano em coordenadas cartesianas.

Percebe-se que a energia potencial  $V$  e a função de onda  $\Psi$  são agora funções em três dimensões, logo a probabilidade de se encontrar a partícula no volume infinitesimal  $d^3\vec{r} = dx dy dz$  é  $|\Psi|^2 d^3\vec{r}$  e sua condição de normalização é escrita por:

$$\int |\Psi|^2 d^3\vec{r} = 1 \quad (2.5)$$

Se o potencial independe do tempo existe então um conjunto completo de estados estacionários que é dado por

$$\Psi_n(\vec{r}, t) = \psi_n(\vec{r}) e^{-iE_n t/\hbar} \quad (2.6)$$

nos quais a função de onda espacial  $\psi_n$  satisfaz a equação de Schroedinger independente do tempo.

Uma das aplicações mais importantes da Mecânica Quântica de Schroedinger como descrito anteriormente é na obtenção das energias e das funções de onda do elétron no átomo de hidrogênio ou sistemas hidrogenóides. Os átomos hidrogenóides são átomos formados a partir de um núcleo e somente um elétron, por isso apresentam comportamento químico semelhante ao átomo de hidrogênio. Soluções analíticas da equação de Schroedinger são obtidas somente nesse caso e isso se deve em parte ao fato do potencial elétron-núcleo ter simetria esférica, isto é

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

Além disso, é possível utilizar a técnicas de massa reduzida, isto é, o átomo real é substituído por um átomo no qual o núcleo é infinitamente massivo e o elétron tem massa reduzida  $\mu$  dada por:

$$\mu = \left( \frac{M}{m + M} \right) m$$

onde “ $m$ ” é a massa real do elétron e  $M$  é a massa real do núcleo. O elétron de massa reduzida move-se em torno do núcleo infinitamente massivo com a mesma separação elétron-núcleo do átomo real. Como o núcleo é infinitamente massivo deve permanecer estacionário, basta tratar somente o movimento do elétron de massa reduzida.

### 3. O PROBLEMA MECÂNICO QUÂNTICO DE UM SISTEMA DE MUITAS PARTÍCULAS

Os átomos multieletrônicos, as moléculas e os sólidos possuem um grande número de partículas que interagem e podem ser descritos como sistemas compostos por  $N$  elétrons e  $M$  núcleos. Para eles a equação de Schroedinger independente do tempo pode ser escrita na seguinte forma [4]:

$$H\Psi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E\Psi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (3.0)$$

onde a função de onda depende das coordenadas nucleares  $\vec{R}$ , das coordenadas espaciais  $\vec{r}$  dos elétrons. Sendo assim, o operador Hamiltoniano não relativístico para um sistema composto por vários corpos interagentes é:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{R}_i|} \quad (3.1)$$

Os dois primeiros termos da equação acima referenciam o operador energia cinética dos núcleos e dos elétrons, e os três últimos termos são referentes à energia potencial como consequência das interações eletrostáticas entre elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo. A resolução de um problema cujo Hamiltoniano tem a forma da equação (3.1) pode envolver uma série de aproximações. Uma primeira dessas aproximações quando se aplica os métodos de cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade, de Hartree-Fock ou Pós-Hartree-Fock é a denomina de aproximação de Born-Oppenheimer [4-7].

### 4. APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Ao se estudar as propriedades quânticas de sólidos e moléculas, é preciso considerarmos sistemas compostos de várias partículas que interagem entre si. O maior desafio na resolução de

problemas desse tipo é o fato de as coordenadas espaciais eletrônicas e nucleares estarem acopladas, logo dependentes entre si, na função de onda  $\Psi(\vec{R}_j, \vec{r}_i)$ . Para contornar esse problema, pode-se adotar a aproximação de Born-Oppenheimer.

No primeiro momento, deve-se observar que nos sistemas em questão a escala de tempo associada ao movimento nuclear é muito menor do que a escala de tempo associada ao movimento eletrônico. Isso é devido, principalmente, ao fato de que a massa dos núcleos atômicos serem muito maiores que a massa dos elétrons. Assim, os elétrons respondem quase que instantaneamente a quaisquer deslocamentos nucleares. São estes os principais argumentos da Aproximação de Born-Oppenheimer, na qual é dito que, sob determinadas condições, a influência perturbatória do movimento nuclear sobre a função de onda dos elétrons deve ser mínima. Do ponto de vista matemático, é o equivalente a dizer que no lugar de se resolver problemas para as várias partículas simultaneamente (elétrons e núcleos), é possível considerar os núcleos como pontos fixos e resolver, então, a equação de Schroedinger para um sistema eletrônico sob o potencial estático desses núcleos. Essas afirmações serão provadas a seguir.

Considere o hamiltoniano (3.6) escrito na forma de seus respectivos operadores:

$$\hat{H} = \hat{T}_{\vec{R}} + \hat{T}_{\vec{r}} + \hat{V}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (4.0)$$

onde

$$\hat{V}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}$$

e para simplificar a notação,  $\vec{R}$  descreve o conjunto das coordenadas nucleares e  $\vec{r}$  o conjunto de coordenadas eletrônicas.

Podemos então reescrever a equação (4.0) na seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{T}_{\vec{R}} \quad (4.1)$$

onde

$$\hat{H}_e = \hat{T}_{\vec{r}} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}$$

Considerando os núcleos com posições fixas, o operador de energia cinética nuclear  $\hat{T}_{\vec{R}}$  será nulo e o problema (4.1) é reduzido a:

$$\hat{H}_e \varphi_n(\vec{R}, \vec{r}) = \varepsilon_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{R}, \vec{r})$$

$$[\hat{H}_e - \varepsilon_n(\vec{R})] \varphi_n(\vec{R}, \vec{r}) = 0 \quad (4.2)$$

onde o índice “ $n$ ” indica todos os números quânticos que caracterizam os estados do sistema. Para cada estado  $n$ , a energia  $\varepsilon_n(\vec{R})$  e a função de onda  $\varphi_n(\vec{R}, \vec{r})$  dependem parametricamente das coordenadas nucleares  $\vec{R}$ .

Agora iremos supor que as autofunções da equação (4.2) são conhecidas. Dito isso podemos propor uma solução  $\Psi(\vec{R}, \vec{r})$  para o hamiltoniano  $\hat{H}$  da equação (4.1) como uma combinação linear de autoestados eletrônicos  $\varphi_n(\vec{R}, \vec{r})$ :

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \sum_n \Phi_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{R}, \vec{r}) \quad (4.3)$$

onde os coeficientes  $\Phi_n(\vec{R})$  da expansão são funções apenas de  $\vec{R}$ .

Agora, substitui-se a expansão (4.3) em (4.1) e manipulando algebricamente essas equações, mostra-se (Ver apêndice C):

$$(\hat{T}_R + \varepsilon_n(\vec{R}) - E)\Phi_n(\vec{R}) = \sum_m \hat{\Lambda}_{nm} \Phi_m(\vec{R}) \quad (4.4)$$

onde

$$\hat{\Lambda}_{mn} = \sum_i \frac{\hbar^2}{M_i} \int \varphi_m^*(\vec{R}, \vec{r}) \nabla_{\vec{R}_i} \varphi_n(\vec{R}, \vec{r}) d\vec{r} \vec{\nabla}_{\vec{R}_i} - \int \varphi_m^*(\vec{R}, \vec{r}) \hat{T}_{\vec{R}} \varphi_n(\vec{R}, \vec{r}) d\vec{r} \quad (4.5)$$

é denominado de operador de acoplamento não-adiabático. Quando se considera apenas os termos  $m = n$ , a aproximação é dita adiabática e o primeiro termo de (4.5) é nulo. O segundo termo é chamado de correção diagonal de (4.4), tal que podemos reescrevê-la da forma:

$$[T_{\vec{R}} + \varepsilon_n(\vec{R}) + \int \varphi_m^*(\vec{R}, \vec{r}) \hat{T}_{\vec{R}} \varphi_n(\vec{R}, \vec{r}) d\vec{r}] \Phi_n(\vec{R}) = E \Phi_n(\vec{R}) \quad (4.6)$$

O trabalho de Born-Oppenheimer consistiu em mostrar que o termo de correção diagonal é menor do que a energia cinética eletrônica presente no termo  $\varepsilon_n(\vec{R})$  por um fator de  $\frac{m}{M} \cong 10^{-4}$ [8]. Esse termo de correção estima o erro introduzido na equação (4.4) ao desprezar a energia cinética nuclear.

Considerando que o efeito perturbativo do movimento nuclear sobre a função de onda eletrônica pode ser desprezada, a equação (4.4) se transforma em:

$$[\hat{T}_{\vec{R}} + \varepsilon_n(\vec{R})]\Phi_{nv}(\vec{R}) = E_{nv}\Phi_{nv}(\vec{R}) \quad (4.7)$$

Esta é a equação de Schroedinger para a determinação da dinâmica nuclear. Os subíndices  $n$  e  $v$  são para dar conta de que para cada configuração eletrônica diferente tem-se, também, um arranjo nuclear diferente. As soluções  $\varepsilon_n(\vec{R})$  obtidas fornecem as superfícies de energia potencial para a qual os núcleos se movem.

Considerando a aproximação de Born-Oppenheimer o hamiltoniano eletrônico se escreve:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_{\vec{r}} + \hat{V}_{eN} + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (4.8)$$

Com  $V_{NN}$  sendo uma constante e a coordenada  $\vec{R}$  de  $V_{eN}$  é fixa.

Em uma análise da teoria de perturbação da Aproximação de Born-Oppenheimer, a correção de primeira ordem para a energia eletrônica de Born-Oppenheimer devido ao movimento nuclear é a correção diagonal de Born-Oppenheimer (BODC- *Born-Oppenheimer diagonal correction*), isto é:

$$E_{BCOD} = \langle \psi(\vec{r}; \vec{R}) | \hat{T}_n | \psi(\vec{r}; \vec{R}) \rangle \quad (4.9)$$

que pode ser aplicado a qualquer estado eletrônico  $\psi(\vec{r}; \vec{R})$ .

O BODC também é conhecido como “correção adiabática.” Uma das primeiras investigações sistemáticas deste efeito foi realizada por Handy, Yamaguchi e Schaefer em 1986 [9]. Uma descoberta interessante foi que o BODC altera a divisão singleto-tripletto em metileno por  $40 \text{ cm}^{-1}$ , o que é pequeno em uma escala de energia química, mas muito relevante para uma escala de energia espectroscópica.

## 5. CONCLUSÕES

Como visto, a aproximação de Born-Oppenheimer é adotada em um primeiro nível de simplificação para a resolução do problema quântico de muitos corpos que consiste na separação do movimento nuclear do eletrônico. Os vários métodos de cálculo de estrutura eletrônica baseados na Teoria do Funcional da Densidade, Hartree-Fock e pós-Hartree Fock, dependem

dessa aproximação. Essa aproximação é, portanto, bastante utilizada, e ainda estudada, por cientistas dos variados campos da física e química para avaliar seus efeitos. Espera-se que esse material desenvolvido neste trabalho de conclusão de curso contribua para o entendimento da aproximação de Born-Oppenheimer e em que contexto do problema quântico de muitos corpos ela é adotada, como, por exemplo, cálculos de estrutura eletrônica baseados em DFT.

### **APÊNDICE A: Separação da equação de Schroedinger em dependente do tempo e independente do tempo.**

Partindo da equação (1.0).

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V\Psi \quad (\text{A.1})$$

Para determinado potencial  $V(x, t)$ . Agora, adotando  $V$  independente de  $t$ . Resolvemos a equação A.1 pelo método da separação de variáveis, buscando soluções que são produtos simples na forma de:

$$\Psi(x, t) = \psi(x)\varphi(t) \quad (\text{A.2})$$

Onde  $\psi$  (psi minúsculo) é uma função apenas de  $x$  e  $\varphi$  (fi) é uma função somente de  $t$ . Para soluções separáveis temos:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \psi \frac{d\varphi}{dt} \quad e \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{d^2 \psi}{dx^2} \varphi \quad (\text{A.3})$$

Substituindo A.3 em A.1 ficamos com:

$$i\hbar \psi \frac{d\varphi}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V\psi\varphi \quad (\text{A.4})$$

Dividindo ambos os lados de (A.4) por  $\psi\varphi$ , temos:

$$i\hbar \frac{1}{\varphi} \frac{d\varphi}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V \quad (\text{A.5})$$

Note que o lado esquerdo é uma função apenas de  $t$  e o lado direito é uma função apenas de  $x$ . Igualando ambos os lados a uma constante, que chamaremos de  $E$ , temos que:

$$i\hbar \frac{1}{\varphi} \frac{d\varphi}{dt} = E$$

Ou ainda

$$\frac{d\varphi}{dt} = -\frac{iE}{\hbar} \varphi \quad (\text{A.6})$$

e

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{(1)}{(\psi)} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V = E$$

ou ainda

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V\psi = E\psi \quad (\text{A.7})$$

## APÊNDICE B: Autovalores e autovetores.

Em um espaço vetorial complexo, todas as transformações lineares possuem vetores “especiais” como esses, os quais são transformados em múltiplos escalares deles mesmos, isto é:

$$\hat{T}|\alpha\rangle = \lambda|\alpha\rangle \quad (\text{B.2})$$

Sendo  $\hat{T}$  o operador,  $|\alpha\rangle$  os autovetores e o número complexo  $\lambda$  seu autovalor. Para qualquer múltiplo, não zero, de um autovetor este ainda é o mesmo autovetor com o mesmo autovalor. Em relação a uma determinada base, a equação de autovetores assume a forma matricial, isto é:

$$Ta = \lambda a \quad (\text{B.2})$$

Para  $a$  não zero, podemos escrever:

$$(T - \lambda I)a = 0 \quad (\text{B.3})$$

Como, por suposição,  $a$  é não zero, a matriz  $(T - \lambda I)$  deve, de fato, ser singular. O que significa que o determinante será zero.

$$\det(T - \lambda I) = \begin{vmatrix} T_{11} - \lambda & T_{12} & \dots & T_{1n} \\ T_{21} & T_{21} - \lambda & & T_{2n} \\ & & \ddots & \\ T_{m1} & T_{m2} & & T_{mn} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{B.4})$$

A expansão do determinante produz uma equação algébrica para  $\lambda$ :

$$C_n \lambda^n + C_{n-1} \lambda^{n-1} + \dots + C_1 \lambda + C_0 = 0 \quad (\text{B.5})$$

No qual os coeficientes  $C_i$  dependem dos elementos T. Isso é chamado de equação característica para a matriz, suas soluções determinam os autovalores. Note que por ser de ordem n, e pelo teorema fundamental da álgebra, possui n raízes complexas.

### APÊNDICE C: Demonstração da equação (4.4)

Usando a expansão

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \sum_n \Phi_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{C.1})$$

como autofunção para o operador

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \vec{T}_{\vec{R}} \quad (\text{C.2})$$

temos que:

$$\hat{H}\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r})$$

ou

$$\sum_n (\hat{T}_{\vec{R}} + \hat{H}_e) \Phi_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{R}, \vec{r}) = E \sum_n \Phi_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{C.3})$$

Nesse momento admitiremos a seguinte simplificação,  $\Phi_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{R}, \vec{r}) \rightarrow \Phi_n \varphi_n$ , de modo que:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \sum_n \{\vec{\nabla}_{\vec{R}}^2 (\Phi_n \varphi_n)\} + \sum_n \hat{H}_e \Phi_n \varphi_n = E \sum_n \Phi_n \varphi_n$$

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \left\{ \frac{\vec{\nabla}_{\vec{R}}}{M_i} [(\varphi_n \vec{\nabla}_{\vec{R}} \Phi_n) + (\Phi_n \vec{\nabla}_{\vec{R}} \varphi_n)] \right\} + \sum_n \hat{H}_e \Phi_n \varphi_n = E \sum_n \Phi_n \varphi_n$$

$$-\sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \sum_n \{\varphi_n (\vec{\nabla}_{\vec{R}}^2 \Phi_n) + 2(\vec{\nabla}_{\vec{R}} \varphi_n)(\vec{\nabla}_{\vec{R}} \Phi_n) + \Phi_n (\vec{\nabla}_{\vec{R}}^2 \varphi_n)\} + \sum_n \Phi_n \varepsilon_n \varphi_n = E \sum_n \Phi_n \varphi_n$$

onde foi usada a regra de diferencial do produto e, a partir da segunda linha, o fato de  $\hat{H}_e$  estar presente somente nas autofunções eletrônicas. Ao multiplicarmos a última expressão em por  $\varphi_m^*$ , integrando sobre todas as coordenadas eletrônicas e considerando  $\int \varphi_m^* \varphi_n dr = \delta_{mn}$ , encontra-se o seguinte conjunto de equações:

$$(\hat{T}_R + \varepsilon_n(\vec{R}) - E)\Phi_n(\vec{R}) = \sum_n \hat{\Lambda}_{mn} \Phi_n(\vec{R}) \quad (\text{C.4})$$

Na qual o operador  $\hat{\Lambda}_{mn}$  dá origem ao que se chama acoplamento não-adiabático:

$$\hat{\Lambda}_{mn} = \sum_i \frac{\hbar^2}{M_i} \int \varphi_m^*(\vec{R}, \vec{r}) \vec{\nabla}_{\vec{R}} \varphi_n(\vec{R}, \vec{r}) d\vec{r} \vec{\nabla}_{\vec{R}} - \int \varphi_m^*(\vec{R}, \vec{r}) \hat{T}_{\vec{R}} \varphi_n(\vec{R}, \vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{C.5})$$

Nessa expressão, o primeiro termo atua como um misturados dos diferentes autoestados eletrônicos  $\varphi_m$  e  $\varphi_n$ , o que dá origem a transições não-radiativas, como as originadas por acoplamento eletron-fônon.

## REFERÊNCIAS

- [1] EISBERG, Robert; RESNICK, Robert. Física Quântica, átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas. 1. ed. Rio de Janeiro. GEN LTC. 1979.
- [2] YOUNG, Hugh D.; FREEDMAN, Roger A. – Física IV; Sears e Zemansky: ótica e física moderna. 14. Ed. - São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2016.
- [3] GRIFFITHS, David J. Mecânica Quântica. 2ª edição. São Paulo. PERSON.
- [4] SANTOS, Clédson dos. Análise teórica das propriedades estruturais, eletrônicas, energéticas e ópticas dos defeitos substitucionais Cu e Ag no composto **Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>**. Tese (Doutorado em física) – Núcleo de pós-graduação em física, Universidade federal de Sergipe. São Cristóvão, p.102. 2018.
- [5] J. HAFNER. Atomic-scale computational materials science. *Acta Materialia*. Wien, Austria, 1999.
- [6] S, COTTENIER. Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction. Instituut voor Kern- en Stralingsfysica (IKS), Katholieke Universiteit Leuven. 2004
- [7] N, MARZARI. Electronic-structure methods for materials design. *Nature materials*. Vol. 20. p.736-746. June 2021
- [8] N. C. Handy, Y. Yamaguchi, and H. F. Schaefer, J. Chem. The diagonal correction to the Born–Oppenheimer approximation: Its effect on the singlet–triplet splitting of CH<sub>2</sub> and other molecular effects. *Phys.* 84, 4481 (1986).