

FI-002 - Mecânica Quântica II

MARCS A.M. de Aguiar

1º semestre de 2010

1- Teoria de Perturbação

É muito comum encontrarmos problemas da forma

$$H = H_0 + gV$$

onde H_0 representa um problema conhecido mas a solução do problema completo NÃO pode ser encontrada. Se o parâmetro g é pequeno (em algum sentido) podemos usar as soluções de H_0 para construir soluções aproximadas para H . Exemplos de situações desse tipo são:

(a) $H_0 =$ Átomo de Hidrogênio

$$V = -e\phi = eE \cdot r = \text{campo elétrico externo fraco}$$

A alteração no espectro é conhecida como Efeito Stark

(b) $H_0 =$ Átomo de Hidrogênio

$$V = \frac{e\hbar \cdot L}{2mc} = \text{campo magnético externo fraco (spin ignorado)}$$

que corresponde ao Efeito Zeeman

(c) $H_0 =$ oscilador harmônico

$$V = X^4 = \text{componente não linear do potencial}$$

Trataremos esses casos com detalhes a diante. Note que nos casos (a) e (b) acima o parâmetro g NÃO faz sentido;

O caráter fraco da perturbação está no próprio campo, elétrico ou magnético. Dessa forma, vamos em algumas fórmulas fazer $g=1$ supondo que V seja "fraco".

O exemplo (c) é interessante para ilustrar a questão de que "fraco" deve ser V , ou quão pequeno deve ser g , para que as séries perturbativas que vamos desenvolver converjam. Suponha que $\hbar\omega = 1$ de tal forma que os níveis de H_0 sejam $E_n^{(0)} = n + 1/2$. Nessas unidades $H_0 = \frac{p^2 + x^2}{2}$ e podemos estimar $\langle x^2 \rangle \sim n$ no nível $|\psi_n^{(0)}\rangle$. De forma grosseira temos então $\langle x^4 \rangle \sim n^2$ e, para que $g x^4$ seja fraco, $g x^4 \ll x^2/2 \rightarrow g n^2 \ll n$. Assim, dado g , o termo ANARMÔNICO será pequeno apenas se $n \ll \frac{1}{g}$. Então, se $g = 0,1$, a Aprox de $g x^4$ será pequena no estado fundamental, mas não no estado $n = 8$. Devemos sempre tomar bastante cuidado com a aplicação das fórmulas perturbativas!

1.1 - O MÉTODO PERTURBATIVO

Seja $H = H_0 + gV$

e $H_0 |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle$

onde $E_n^{(0)}$ e $|\psi_n^{(0)}\rangle$ são conhecidos. Vamos assumir que os estados não sejam degenerados e que

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_m^{(0)} \rangle = \delta_{nm}$$

Buscamos resolver o problema de autovalores

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

na forma

$$E_n = E_n^{(0)} + \Delta E_n$$

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + |\Delta\psi_n\rangle$$

Então $(H_0 + gV)|\psi_n\rangle = (E_n^{(0)} + \Delta E_n)|\psi_n\rangle$

Multiplicando à esquerda por $\langle \psi_n^{(0)} |$ vemos que o primeiro e terceiro termos se cancelam e obtemos

$$\Delta E_n = \frac{\langle \psi_n^{(0)} | gV | \psi_n \rangle}{\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \rangle}$$

que é uma expressão exata, embora $|\psi_n\rangle$ não seja conhecido.

A ideia então é supor g pequeno e re-escrever

$$E_n = E_n^{(0)} + g E_n^{(1)} + g^2 E_n^{(2)} + \dots$$

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + g |\psi_n^{(1)}\rangle + g^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots$$

e esperar que essas séries converjam. Usando apenas

$|\psi_n\rangle \approx |\psi_n^{(0)}\rangle$ podemos calcular

$$\Delta E_n = \langle \psi_n^{(0)} | gV | \psi_n^{(0)} \rangle$$

Substituindo as séries de E_n e $|\psi_n\rangle$ na equação de auto-valores podemos calcular as correções sistematicamente:

$$(H_0 + gV) (|\psi_n^{(0)}\rangle + g|\psi_n^{(1)}\rangle + g^2|\psi_n^{(2)}\rangle + \dots) =$$

$$(E_n^{(0)} + gE_n^{(1)} + g^2E_n^{(2)} + \dots) (|\psi_n^{(0)}\rangle + g|\psi_n^{(1)}\rangle + g^2|\psi_n^{(2)}\rangle + \dots)$$

Iguando os termos ordem a ordem obtemos:

$$H_0 |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle$$

$$H_0 |\psi_n^{(1)}\rangle + V |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle$$

$$H_0 |\psi_n^{(2)}\rangle + V |\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |\psi_n^{(0)}\rangle$$

$$\vdots$$

$$H_0 |\psi_n^{(k)}\rangle + V |\psi_n^{(k-1)}\rangle = \sum_{l=0}^k E_n^{(l)} |\psi_n^{(k-l)}\rangle$$

A primeira equação NÃO-trivial é a de primeira ordem, que pode ser re-escrita como

$$(E_n^{(1)} - H_0) |\psi_n^{(1)}\rangle = - (E_n^{(0)} - V) |\psi_n^{(0)}\rangle$$

Vamos ver como é possível determinar $E_n^{(1)}$ e, em seguida, $|\psi_n^{(1)}\rangle$.

1.2 SOLUÇÃO DE EQUAÇÕES LINEARES NÃO HOMOGÊNEAS

(5)

A equação de primeira ordem é da forma

$$Au = v$$

onde tanto u como v são desconhecidos (pois $E_n^{(1)}$ é desconhecido).
A dificuldade dessa equação está em que A não tem inversa. De fato, para $A = E_n^{(1)} - H_0$ e $u' = |\psi_n^{(1)}\rangle$, $Au' = 0$. Para visualizar melhor a álgebra desta seção vamos ilustrar os cálculos com um sistema hipotético de dimensão 3 e $n=1$:

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_1^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & E_3^{(1)} \end{pmatrix}; \quad A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_1^{(1)} - E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & E_1^{(1)} - E_3^{(1)} \end{pmatrix}; \quad |\psi_1^{(1)}\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Se conseguirmos encontrar uma solução particular f tal que

$$Af = v$$

então a solução geral será

$$u = u' + f \quad \text{onde} \quad Au' = 0$$

No entanto, para que tal solução exista

$$(u', v) = (u', Af) = (Au', f) = 0$$

onde usamos a notação de produto interno (\cdot, \cdot) e o fato de A ser hermitiano. Então v não pode ter componente na direção de u' . Denotando P o projetor na direção de u' ,

$$\text{então} \quad Pv = 0$$

No nosso exemplo

$$P_1 = |\psi_1^{(0)}\rangle\langle\psi_1^{(0)}| = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$P_1 \sigma = P_1 \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \equiv 0 \Rightarrow \sigma_1 = 0$$

Embora A não tenha inversa, existe uma matriz K tal

que

$$AK = I - P,$$

ou seja, K é a "inversa" de A no sub-espaço complementar ao autovetor nulo de A .

No exemplo esta equação fica

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_1^{(0)} - E_2^{(0)} & 0 \\ 0 & 0 & E_1^{(0)} - E_3^{(0)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K_{11} & K_{12} & K_{13} \\ K_{12}^* & K_{22} & K_{23} \\ K_{13}^* & K_{23}^* & K_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

cuja solução é

$$K_{12} = K_{23} = K_{13} = 0$$

$$K_{22} = (E_1^{(0)} - E_2^{(0)})^{-1}$$

$$K_{33} = (E_1^{(0)} - E_3^{(0)})^{-1}$$

$$K_{11} = \text{qualquer}$$

Para fixar K completamente impomos a condição adicional

$$K u' = 0$$

que no exemplo implica $K_{11} = 0$ e

$$K = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & [E_1^{(0)} - E_2^{(0)}]^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & [E_1^{(0)} - E_3^{(0)}]^{-1} \end{pmatrix} = \sum_{\ell \neq 1} \frac{P_\ell}{E_1^{(0)} - E_\ell^{(0)}}$$

Finalmente a equação para a solução particular $Af = U$ pode ser re-escrita

$$Af = (1-P)U \quad (\text{pois } PU = 0)$$

$$= AKU$$

e $f = KU$.

Resumindo: contanto que $PU = 0$ a equação $Au = U$ tem solução $u = u' + KU$ onde $Au' = 0$ e $AK = 1-P$ com $Ku' = 0$.

1.3 SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES PERTURBATIVAS

As equações listadas na pag. 4 podem agora ser resolvidas da seguinte forma: usamos $PU = 0$ para determinar $E_n^{(1)}, E_n^{(2)}, \dots$ e $AK = 1-P, Ku' = 0$ para determinar K .

Em primeira ordem temos

$$\underbrace{\langle E_n^{(0)} - H_0 |}_{A} \underbrace{|\psi_n^{(1)}\rangle}_{f} = - \underbrace{\langle E_n^{(1)} - V |}_{g} |\psi_n^{(0)}\rangle$$

$$PU = 0 \Rightarrow \langle \psi_n^{(0)} | E_n^{(1)} - V | \psi_n^{(0)} \rangle = 0 \quad e$$

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle$$

Como $u' = |\psi_n^{(0)}\rangle$ e $Ku' = K|\psi_n^{(0)}\rangle = 0$

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = c^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle + K V |\psi_n^{(0)}\rangle - E_n^{(1)} K |\psi_n^{(0)}\rangle$$

$$= c^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle + K V |\psi_n^{(0)}\rangle$$

Como a solução em série de $|\psi_n\rangle$ já contém o termo de ordem zero $|\psi_n^{(0)}\rangle$, vamos escolher $c^{(1)} = 0$ e

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = K V |\psi_n^{(0)}\rangle$$

Veja que $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | K V | \psi_n^{(0)} \rangle}_{=0} = 0$

Existem várias maneiras de determinar K. A mais direta, mas nem sempre a mais conveniente é dada pela última equação da pag. 6:

$$K = \sum_{l \neq n} \frac{1}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}} P_l \quad ; \quad P_l = |\psi_l^{(0)}\rangle \langle \psi_l^{(0)}|$$

É fácil ver que, para $A = E_n^{(0)} - H_0$, $AK = I - P$ e $K|\psi_n^{(0)}\rangle = 0$. Para isso basta notar que $H_0 P_l = E_l^{(0)} P_l$. De fato, escrevendo $|\psi\rangle = \sum c_n |\psi_n^{(0)}\rangle$

$$H_0 P_l |\psi\rangle = H_0 c_l |\psi_l^{(0)}\rangle = c_l E_l^{(0)} |\psi_l^{(0)}\rangle = E_l^{(0)} P_l |\psi\rangle$$

Com isso obtemos

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

É útil definir o elemento da matriz

$$V_{kn} \equiv \langle \psi_k^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle$$

Veja que precisamos que $|\frac{V_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}| \ll 1$ para que a série convirja.

Em 2º ordem

$$(E_n^{(0)} - H_0) |\Psi_n^{(2)}\rangle = - (E_n^{(2)} - V) |\Psi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(2)} |\Psi_n^{(0)}\rangle \equiv 0$$

$$\text{Por } 0 = 0 \Rightarrow \langle \Psi_n^{(0)} | (E_n^{(1)} - V) |\Psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} = 0$$

Como $\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle = 0$,

$$E_n^{(2)} = \langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_n^{(1)} \rangle = \langle \Psi_n^{(0)} | V K V | \Psi_n^{(0)} \rangle$$

Usando a expressão de K em série

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|V_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

A correção para a função de onda fica $|\Psi_n^{(2)}\rangle = K U$, já escolhendo o termo proporcional a $u = c^{(2)} |\Psi_n^{(0)}\rangle = 0$:

$$\begin{aligned} |\Psi_n^{(2)}\rangle &= K V |\Psi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(1)} K |\Psi_n^{(1)}\rangle \quad (\text{pois } K |\Psi_n^{(0)}\rangle = 0) \\ &= K V K V |\Psi_n^{(0)}\rangle - E_n^{(1)} K^2 V |\Psi_n^{(0)}\rangle \end{aligned}$$

ou, explicitando,

$$|\Psi_n^{(2)}\rangle = \sum_{k, l \neq n} \frac{V_{kl} V_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})} |\Psi_k^{(0)}\rangle - \sum_{k \neq n} \frac{V_{nn} V_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2} |\Psi_k^{(0)}\rangle$$

Em alguns casos é possível obter K em forma fechada, ao invés de escrevê-lo como uma decomposição espectral. Considere uma partícula em 1D no potencial $V_0(x)$ e perturbada por $V(x)$ ($g=1$). A equação

pt $\Psi_n^{(1)}(x) = \langle x | \Psi_n^{(1)} \rangle$ na página 7 fica

$$E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}(x) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi_n^{(1)}}{dx^2} - V_0(x) \Psi_n^{(1)}(x) = (V(x) - E_n^{(1)}) \Psi_n^{(0)}(x)$$

Definindo $E_n^{(0)} = \hbar^2 k_n^2 / 2m$ e a função de Green

$$G_n(x, x') = \frac{\hbar^2}{2m} \langle x | K | x' \rangle$$

As equações $AK = 1 - P$ e $Ku' = 0$ ficam, após multiplicar por $\langle x |$ e $|x'\rangle$

$$\left(k_n^2 + \frac{d^2}{dx^2} - \frac{2m}{\hbar^2} V_0(x) \right) G_n(x, x') = \delta(x-x') - \Psi_n^{(0)}(x) \Psi_n^{(0)*}(x')$$

$$\int G_n(x, x') \Psi_n^{(0)}(x') dx' = 0$$

Finalmente, a equação $|\Psi_n^{(1)}\rangle = K V |\Psi_n^{(0)}\rangle$ fica

$$\Psi_n^{(1)}(x) = \frac{2m}{\hbar^2} \int G_n(x, x') V(x') \Psi_n^{(0)}(x') dx'$$

Um exemplo interessante é o de uma partícula em uma caixa $0 \leq x \leq L$. A função de Green nesse caso é dada por (veja Apêndice 2)

$$G_n(x, x') = \frac{1}{k_n L} \left[x \cos k_n x \sin k_n x' - (L-x') \cos k_n x' \sin k_n x - \frac{1}{2k_n} \sin k_n x \sin k_n x' \right]; x' > x$$

onde $k_n = \frac{n\pi}{L}$, $E_n^{(0)} = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2m L^2}$; $G_n(x, x') = G(x', x)$ pt $x > x'$

$$\Psi_n^{(0)}(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin k_n x$$

Considere uma perturbação da forma

$$V(x) = -g \delta(x - L/2)$$

(11)

Os estados $\Psi_n^{(0)}(x)$ com n par se anulam em $x=L/2$ e não são afetados por $V(x)$. Para n ímpar podemos calcular $\Psi_n^{(1)}(x)$ facilmente, pois a delta mata a integral e, além disso

$$\left. \begin{aligned} \cos \frac{k_n L}{2} &= \cos \frac{n\pi}{2} = 0 \\ \sin \frac{k_n L}{2} &= \sin \frac{n\pi}{2} = (-1)^{\frac{n-1}{2}} \end{aligned} \right\} n \text{ ímpar.}$$

Assim,

$$\Psi_n^{(1)}(x) = -\frac{2mg}{\hbar^2} \sqrt{\frac{2}{L}} (-1)^{\frac{n-1}{2}} G_n(x, L/2) \quad ; \quad x \leq \frac{L}{2}$$

$$G_n(x, L/2) = \frac{(-1)^{\frac{n-1}{2}}}{n\pi} \left[x \cos \frac{n\pi x}{L} - \frac{L}{2n\pi} \sin \frac{n\pi x}{L} \right] \quad ; \quad x \leq \frac{L}{2}$$

$$\Psi_n^{(1)}(x) = -\frac{2mg}{n\pi \hbar^2} \sqrt{\frac{2}{L}} \left[x \cos \frac{n\pi x}{L} - \frac{L}{2n\pi} \sin \frac{n\pi x}{L} \right] \quad ; \quad x \leq \frac{L}{2}$$

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle = -\frac{2g}{L}$$

$$E_n^{(2)} = \langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_n^{(1)} \rangle$$

$$= \frac{2mg^2}{n\pi \hbar^2} \frac{2}{L} (-1)^{\frac{n-1}{2}} \left[\frac{L}{2} \cos \frac{n\pi}{2} - \frac{L}{2n\pi} \sin \frac{n\pi}{2} \right]$$

$$= -\frac{2mg^2}{n^2 \pi^2 \hbar^2}$$

Exercício: calcule $\Psi_n^{(1)}(x)$ para $x > L/2$ e mostre a continuidade de $\Psi_n^{(1)}$ em $x=L/2$

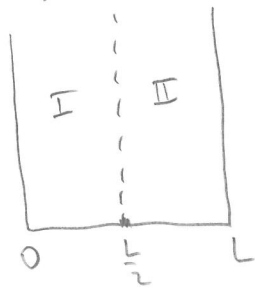
OBS. Devido a $\delta(x-L/2)$ só precisamos de $\Psi_n^{(1)}(L/2)$. Como a função é contínua em $x=L/2$ basta usar $\Psi_n^{(1)}(x)$ em $x \leq L/2$

De forma que

$$E_n = \begin{cases} \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2} & n \text{ par} \\ \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2} - \frac{2g}{L} - \frac{2mg^2}{n^2 \pi^2 \hbar^2} + \mathcal{O}(g^3) & n \text{ ímpar.} \end{cases}$$

Veja que esse problema tem solução exata:

(12)



$$\psi_n(x) = \begin{cases} A \sin kx & \text{se } x \in \text{I} \\ A \sin k(L-x) & \text{se } x \in \text{II} \end{cases} \quad n \text{ ímpar}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \int_{\frac{L}{2}-\epsilon}^{\frac{L}{2}+\epsilon} \frac{d^2\psi}{dx^2} dx - g \int_{\frac{L}{2}-\epsilon}^{\frac{L}{2}+\epsilon} \delta(x-L/2) \psi(x) dx = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \int_{\frac{L}{2}-\epsilon}^{\frac{L}{2}+\epsilon} \psi(x) dx$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d\psi_{\text{II}}}{dx} \left(\frac{L}{2} \right) - \frac{d\psi_{\text{I}}}{dx} \left(\frac{L}{2} \right) \right] - g \psi \left(\frac{L}{2} \right) = 0$$

$$\frac{\hbar^2 k}{m} A \cos \frac{kL}{2} = g A \sin \frac{kL}{2}$$

ou

$$\boxed{\frac{kL}{2} = \text{Arctg} \left(\frac{kh^2}{mg} \right)}$$

Usando agora as expressões

$$\text{Arctg}(1/x) = \frac{n\pi}{2} - \text{Arctg}(x) \quad , \quad n \text{ ímpar}$$

$$\text{Arctg}(x) \approx x - x^3/3$$

obtemos

$$\frac{kL}{2} \approx \frac{n\pi}{2} - \frac{mg}{kh^2} + \frac{m^3 g^3}{3k^3 h^6} + \dots$$

Em ordem zero $k = n\pi/L$. Escrevendo então

$$k = \frac{n\pi}{L} + g\alpha + g^2\beta + \mathcal{O}(g^3)$$

obtemos

(13)

$$g\alpha + g^2\beta = -\frac{mg}{\hbar^2 \left[\frac{n\pi}{L} + g\alpha + g^2\beta \dots \right]} + \dots$$
$$\approx -\frac{mgL}{n\pi\hbar^2} \left(1 - \frac{g\alpha L}{n\pi} + \mathcal{O}(g^2) \right)$$

$$\Rightarrow \alpha = -\frac{2m}{n\pi\hbar^2}$$

$$\beta = -\frac{4m^2L}{\hbar^4 n^3 \hbar^3}$$

Finalmente, para n impar,

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{n\pi}{L} - \frac{2mg}{n\pi\hbar^2} - \frac{4m^2g^2L}{\hbar^4 n^3 \hbar^3} \dots \right]^2$$
$$= \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2} - \frac{2g}{L} + \frac{\hbar^2 g^2}{2m} \left[\frac{4m^2}{\hbar^4 n^3 \hbar^3} - \frac{8m^2}{\hbar^4 n^3 \hbar^3} \right] + \mathcal{O}(g^3)$$
$$= \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2} - \frac{2g}{L} - \frac{2mg^2}{\hbar^2 \pi^2 \hbar^2} + \mathcal{O}(g^3)$$

que coincide con el resultado de la teoría de perturbaciones.

Ejercicio: Calcule $E_n^{(2)}$ usando la fórmula en el centro de la página 9. Use

$$\sum_{l \neq n} \frac{1}{n^2 - l^2} = -\frac{1}{4n^2} \quad \text{p/ } n \text{ e } l \text{ impares.}$$

1.4 EFEITO STARK e MOMENTO DE DIPOLO

Como primeira aplicação, considere um elétron ligado a um átomo por um potencial central e ao qual aplica-se um campo elétrico fraco. O potencial perturbador é

$$V = -e\phi = eE \cdot r$$

Os níveis de energia do elétron serão corrigidos, até segunda ordem, por

$$E_n = E_n^{(0)} + eE \cdot r_{nn} + e^2 \sum_{k \neq n} \frac{(E \cdot r_{nk})(E \cdot r_{kn})}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

onde $r_{nk} = \langle \psi_n^{(0)} | r | \psi_k^{(0)} \rangle$.

Se o potencial do átomo é central, então

$$\psi_n^{(0)} \rightarrow \psi_{n\ell m}^{(0)}(r, \theta, \varphi) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$$

$$E_n^{(0)} \rightarrow E_{n\ell}^{(0)} \rightarrow m\text{-degenerado}$$

Se o potencial for Coulombiano puro teremos também degeneração no número quântico ℓ , pois $E \sim -\frac{1}{n^2}$ e NÃO depende de ℓ ou m . A paridade de $\psi_{n\ell m}$ é $(-1)^\ell$. No caso genérico vemos que

(a) $r_{nn} = 0$ (pois r é ímpar e $|\psi|^2$ é par)

(b) Escolhendo $E = E \hat{z}$ aparecem os elementos $|z_{nk}|^2$ que são NÃO nulos APENAS se os estados $\psi_n^{(0)}$ e $\psi_k^{(0)}$ tiverem o mesmo número magnético m . Estados degenerados, onde

$$\begin{aligned} \psi_n^{(0)} &\rightarrow \psi_{n\ell m} \\ \psi_k^{(0)} &\rightarrow \psi_{n\ell m} \end{aligned}$$

tem $|z_{nk}|^2 = 0$ e $E_n^{(0)} - E_k^{(0)} = 0$. No entanto, esses estados NÃO participam da soma sobre k

POIS SÃO incluídos no projetor P (veja página 6) que contém todo o sub-espaço com energia $E_n^{(0)}$. Assim, essa perturbação NÃO quebra a degenerescência mágica e podemos usar a teoria como se ela não existisse. O resultado é:

$$E_n = E_n^{(0)} + e^2 E^2 \sum_{k \neq n} \frac{|Z_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

onde $Z_{nk} = \int R_{nl}^* Y_{lm}^* r \cos \theta R_{kl} Y_{lm} r^2 dr d\Omega = \text{indep. de } m.$

Vamos calcular a correção para o nível fundamental do átomo de hidrogênio, que é NÃO degenerado apesar de Coulombiano, usando um método alternativo. Partimos de

$$(E_n^{(0)} - H_0) |\psi_n^{(1)}\rangle = (V - E_n^{(1)}) |\psi_n^{(0)}\rangle$$

e inventamos um operador F que satisfaz:

$$(E_n^{(0)} - H_0) F |\psi_n^{(0)}\rangle = [F, H_0] |\psi_n^{(0)}\rangle = (V - E_n^{(1)}) |\psi_n^{(0)}\rangle.$$

A solução $|\psi_n^{(1)}\rangle$ que é ortogonal a $|\psi_n^{(0)}\rangle$ é então dada por

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = (1 - P) F |\psi_n^{(0)}\rangle.$$

Para $|\psi_0^{(0)}\rangle = |0\rangle = \text{fundamental do hidrogênio}$, $E_0^{(1)} = 0$ e

$$E_0^{(2)} = \langle 0 | V | \psi_0^{(1)} \rangle = \langle 0 | V F_0 | 0 \rangle - \langle 0 | V P F_0 | 0 \rangle = \langle 0 | V F_0 | 0 \rangle - \langle 0 | V | 0 \rangle \langle 0 | F_0 | 0 \rangle.$$

Como $E_0^{(1)} = 0$, a equação para F_0 é

$$[F_0, H_0] |0\rangle = e E Z |0\rangle.$$

Supondo que F_0 só depende de r e usando

$$\langle r|0\rangle = A e^{-r/a} ; \quad a = \frac{\hbar^2}{me^2} ; \quad E_0 = -\frac{e^2}{2a} ; \quad A = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}$$

$$\hat{H}_0 = \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)}_{-\frac{ae^2}{2r^2}} - \frac{e^2}{r} + \frac{L^2}{2mr^2}$$

obtemos

$$-\frac{e^2}{2a} \langle r|F_0|0\rangle - \langle r|\hat{H}_0 F_0|0\rangle = eEz \langle r|0\rangle$$

$$-\frac{e^2}{2a} F_0(r) \langle r|0\rangle - \hat{H}_0 (F_0(r) \langle r|0\rangle) = eEz \langle r|0\rangle$$

$$-\frac{e^2}{2a} F_0(r) e^{-r/a} + \frac{ae^2}{2r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial}{\partial r} (F_0(r) e^{-r/a}) \right] - \frac{L^2}{2mr^2} (F_0 e^{-r/a}) + \frac{e^2}{r} F_0 e^{-r/a} = eEz e^{-r/a}$$

$$-\frac{e^2}{2a} e^{-r/a} F_0(r) + \frac{ae^2}{2r^2} \left[F_0'' r^2 + 2r F_0' - \frac{2r^2}{a} F_0' - \frac{2r}{a} F_0 + \frac{r^2 F_0}{a^2} \right] - \frac{e^{-r/a}}{2mr^2} L^2(F_0) + \frac{e^2 F_0 e^{-r/a}}{r} = eEz e^{-r/a}$$

$$\frac{ae}{2} \left[F_0'' + \frac{2F_0'}{r} - \frac{2F_0'}{a} \right] - \frac{1}{2mer^2} L^2(F_0) = Er \cos \theta$$

Escrevendo $F_0(r) = \beta(r) \cos \theta$ e notando que $\cos \theta \sim Y_{10}$ obtemos

$$\beta'' + \frac{2\beta'}{r} - \frac{2\beta'}{a} - \frac{1}{mae^2 r^2} (2\hbar^2) \beta = \frac{2rE}{ae}$$

A solução é da forma $\beta(r) = Cr + \frac{D}{2} r^2$:

$$D + \frac{2}{r} (C + Dr) - \frac{2}{a} (C + Dr) - \frac{2}{r^2} (C + \frac{Dr^2}{2}) = \frac{2rE}{ae}$$

o que resulta $D = C/a$ e $D = -E/e$ e

$$F_0(r) = -\frac{E}{e} r \cos \theta (a + r/2) = -\frac{E}{e} z (a + r/2) = -\frac{eEma}{\hbar^2} \left(\frac{r}{2} + a \right) z$$

A correção $E_0^{(2)}$ então fica (note $\langle 0|z|0\rangle = 0$)

$$E_0^{(2)} = eE \langle 0|z F_0(r)|0\rangle = -\frac{e^2 E^2}{\hbar^2} \left[\langle 0|\frac{z^2}{2}|0\rangle + a \langle 0|z^2|0\rangle \right]$$

Por simetria $\langle 0|f(r)z^2|0\rangle = \langle 0|f(r)y^2|0\rangle = \langle 0|f(r)x^2|0\rangle \Rightarrow$

$$\langle 0|f(r)z^2|0\rangle = \frac{1}{3} \langle 0|f(r)r^2|0\rangle \quad e$$

$$E_0^{(2)} = -\frac{mae^2 E^2}{3\hbar^2} \left[\langle 0|\frac{r^2}{2}|0\rangle + a \langle 0|r^2|0\rangle \right]$$

Como $\langle 0|r^n|0\rangle = \frac{1}{\pi a^3} \int d\Omega \int r^{n+2} e^{-2r/a} dr = \frac{a^n}{2^{n+1}} (n+2)!$

$$E_0^{(2)} = -\frac{mae^2 E^2}{3\hbar^2} \left[\frac{a^3 \cdot 5!}{32} + \frac{a^2 4!}{8} \right] = -\frac{ma^4 e^2 E^2}{\hbar^2} \frac{9}{4} \quad e$$

$$E_0 = -\frac{e^2}{2a} - \frac{9}{4} a^3 E^2$$

MOMENTO DE DIPOLU Como uma última aplicação vamos calcular

$$P = -e \int r |\Psi_n|^2 d^3r = -e \langle \Psi_n | r | \Psi_n \rangle$$

usando $\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + g \Psi_n^{(1)}$ até 1ª ordem em g . Obtemos

$$P = -e \left[\langle \Psi_n^{(0)} | + g \langle \Psi_n^{(1)} | \right] r \left[| \Psi_n^{(0)} \rangle + g | \Psi_n^{(1)} \rangle \right]$$

$$= -e r_{nn} - eg \langle \Psi_n^{(1)} | r | \Psi_n^{(0)} \rangle - eg \langle \Psi_n^{(0)} | r | \Psi_n^{(1)} \rangle \equiv P_0 + g P_1$$

↓
momento magnético intrínseco

Como $|\Psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{eE \cdot r_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |\Psi_k^{(0)}\rangle \quad (g=1)$ obtemos

$$P_1 = -e^2 \sum_{k \neq n} \frac{r_{nk} r_{kn} + r_{kn} r_{nk}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \cdot E \equiv \vec{\alpha} \cdot E$$

↳ tensor de polarizabilidade

1.5 - Teoria de Perturbação Degenerada

Quando a perturbação remove degenerescências, a teoria desenvolvida anteriormente precisa ser modificada. A ideia é bastante simples e interessante e, para tornar a explicação clara vamos supor que H_0 tenha apenas 2 níveis degenerados, $|\Psi_1^{(0)}\rangle \equiv |1\rangle$ e $|\Psi_2^{(0)}\rangle \equiv |2\rangle$. Para que tudo fique realmente transparente, tomamos um espaço de 4 dimensões. Então escrevemos, na base $|\Psi_n^{(0)}\rangle$ ortogonal de H_0 :

$$H = H_0 + V = \begin{pmatrix} \epsilon & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_3^{(0)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_4^{(0)} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} & V_{13} & V_{14} \\ V_{21} & V_{22} & V_{23} & V_{24} \\ V_{31} & V_{32} & V_{33} & V_{34} \\ V_{41} & V_{42} & V_{43} & V_{44} \end{pmatrix} \equiv$$

$$\equiv \overline{H}_0 + \overline{V} = \begin{pmatrix} \epsilon + V_{11} & V_{12} & 0 & 0 \\ V_{21} & \epsilon + V_{22} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_3^{(0)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_4^{(0)} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & V_{13} & V_{14} \\ 0 & 0 & V_{23} & V_{24} \\ V_{31} & V_{32} & V_{33} & V_{34} \\ V_{41} & V_{42} & V_{43} & V_{44} \end{pmatrix}$$

Formalmente, o bloco 2×2 no canto superior esquerdo de \overline{H}_0 pode ser diagonalizado por $P_{12} H P_{12}$ onde $P_{12} = |1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2|$. Diagonalizando esse bloco obtemos 2 novos autovalores

$$\begin{aligned} |\overline{1}\rangle &= \alpha |1\rangle + \beta |2\rangle & ; & \quad |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 \\ |\overline{2}\rangle &= \gamma |1\rangle + \delta |2\rangle & ; & \quad |\gamma|^2 + |\delta|^2 = 1 \end{aligned}$$

com autovalores

$$E_{\pm}^{(0)} = \epsilon + \left(\frac{V_{11} + V_{22}}{2} \right) \pm \sqrt{\Delta}$$

$$\Delta = (V_{22} - V_{11})^2 + 4|V_{12}|^2$$

Na nova base $|\overline{1}\rangle ; |\overline{2}\rangle ; |\overline{3}\rangle = |3\rangle ; |\overline{4}\rangle = |4\rangle$ temos

$$H = \begin{pmatrix} \bar{E}_1^{(0)} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{E}_2^{(0)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{E}_3^{(0)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \bar{E}_n^{(0)} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & \bar{V}_{13} & \bar{V}_{14} \\ 0 & 0 & \bar{V}_{23} & \bar{V}_{24} \\ \bar{V}_{31} & \bar{V}_{32} & V_{33} & V_{34} \\ \bar{V}_{41} & \bar{V}_{42} & V_{43} & V_{44} \end{pmatrix}$$

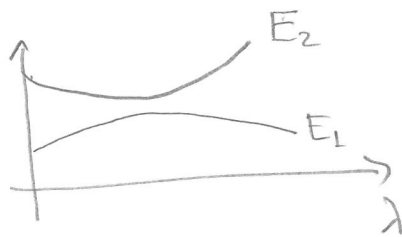
A degenerescência foi removida e a teoria de perturbação pode ser aplicada sem problemas. Os níveis $\bar{E}_i^{(0)}$ são em geral precisos, pois levam em conta o bloco $P_{12} V P_{12}$ exatamente. Note que

$$\bar{V}_{13} = \langle 1 | V | 3 \rangle = \alpha^* V_{13} + \beta^* V_{12} \text{ etc.}$$

Se a degenerescência é de ordem d o bloco a ser diagonalizado é $d \times d$.

Observações:

- "AVOIDED CROSSINGS". Se $V = V(\lambda)$ depende de um parâmetro, queremos saber se os níveis 1 e 2 vão se cruzar por algum valor de $\lambda = \bar{\lambda}$. Para isso $D = 0$. Para isso $V_{12}(\bar{\lambda}) = 0$ e $V_{11}(\bar{\lambda}) = V_{22}(\bar{\lambda}) \Rightarrow$ é difícil de acontecer e os níveis, em geral, se "repelem".



- Se E_1 e E_2 são próximos em $\lambda = \lambda_0$, eles podem cruzar em $\lambda = \lambda_1$ perto de λ_0 ? Escrevendo

$$H(\lambda) = H(\lambda_0) + (\lambda - \lambda_0) H'(\lambda_0) \equiv H_0 + V$$

e usando o truque da teoria acima vem que o discriminante fica

$$\Delta = [E_2(\lambda_0) - E_1(\lambda_0) + V_{22}(\lambda_1) - V_{11}(\lambda_1)]^2 + 4 |V_{12}(\lambda_1)|^2 \quad (2)$$

Se $V_{12}(\lambda_1) = (\lambda_1 - \lambda_0) H'(\lambda_0) = 0$ então o cruzamento ocorre se

$$E_2(\lambda_0) - E_1(\lambda_0) = -V_{22}(\lambda_1) + V_{11}(\lambda_1) = -(\lambda_1 - \lambda_0) [H'_{22}(\lambda_0) - H'_{11}(\lambda_0)]$$

ou

$$\lambda_1 = \lambda_0 + \frac{E_1(\lambda_0) - E_2(\lambda_0)}{H'_{22}(\lambda_0) - H'_{11}(\lambda_0)}$$

Se $\langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle = 1$ então $\langle \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \rangle = 0$

$$\text{então } \frac{dE_n(\lambda)}{d\lambda} = \langle \psi_n(\lambda) | H'_n | \psi_n(\lambda) \rangle = E_n \left(\langle \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \rangle \right) + \langle \psi | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \psi \rangle$$

$$= \langle \psi_n | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \psi_n \rangle \Rightarrow \begin{aligned} H'_{22} &= E'_2 \\ H'_{11} &= E'_1 \end{aligned} \quad e$$

$$\lambda_1 = \lambda_0 + \frac{E_1(\lambda_0) - E_2(\lambda_0)}{E'_2(\lambda_0) - E'_1(\lambda_0)}$$

1.6 Aplicações a Átomos

Veremos duas aplicações nesta seção: o efeito Stark no nível $n=2$ do Hidrogênio e a correção relativística de energia spin-órbita em átomos com potenciais centrais $V(r)$.

No caso do efeito Stark a Hamiltoniana é

$$H = \underbrace{\frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r}}_{H_0} + \underbrace{e|E|z}_V$$

onde não incluímos o spin.

O nível $n=0$ é não-degenerado, dando dois estados de H_0 por $m_l m_s$, vemos que $\langle 000 | z | 000 \rangle = 0$. Para $n=2$ temos 4 estados degenerados:

$$|200\rangle = 2s$$

$$\left. \begin{array}{l} |211\rangle \\ |210\rangle \\ |21-1\rangle \end{array} \right\} 2p$$

No entanto, veja que $[H_0, L_z] = [V, L_z] = 0$, i.e., $[H, L_z] = 0$. Os auto-estados de H tem L_z bem definido e os estados com m 's diferentes não podem ser misturados. Em outras palavras $[L_z, z] = 0 \Rightarrow \langle n l m | z | n' l' m' \rangle = 0$ se $m \neq m'$.

Nosso bloco A se diagonalizado fica 2×2 , com $|200\rangle$ e $|210\rangle$ APENAS. Além disso

$$\langle 200 | z | 200 \rangle = \langle 210 | z | 210 \rangle = 0$$

por paridade. A matriz 2×2 A se diagonalizada e' em $\bar{h}\omega$

$$\begin{pmatrix} E_2^{(0)} & V_{12} \\ V_{12}^* & E_2^{(0)} \end{pmatrix}$$

onde $V_{12} = e|\mathbf{E}| \langle 200 | z | 210 \rangle = -3ae|\mathbf{E}|$, pois

$$\psi_{200} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{1}{2a}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/2a}$$

$$\psi_{210} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{1}{2a}\right)^{3/2} \frac{r}{2} e^{-r/2a} \cos\theta$$

Assim os splittings ficam

$$\Delta E_{\pm} = \pm 3ae|\mathbf{E}| \quad \text{e os novos níveis}$$

$$|\bar{\psi}_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|200\rangle \mp |210\rangle]$$

Assim, em primeira ordem, obtenho

	H_0	H
$n=2$	4 níveis	$ \psi_+\rangle$ 2 níveis, $ 211\rangle, 21-1\rangle$
$n=1$	1 nível	$ \psi_-\rangle$

A degenerescência de $|211\rangle$ e $|21-1\rangle$ NÃO é quebrada pela perturbação. Esses níveis vão se acoplar com outros de n maior e mesmo m . Como

$$\langle 211 | V | n, l, -1 \rangle = \langle 21-1 | V | n, l, -1 \rangle$$

(pois V NÃO depend de φ) esses níveis podem ser tratados como um único nível, que permaneceu degenerado.

PARA $n=3$ temos

- $|300\rangle$
- $|311\rangle$
- $|322\rangle$
- $|310\rangle$
- $|321\rangle$
- $|31-1\rangle$
- $|320\rangle$
- $|32-1\rangle$
- $|32-2\rangle$

Nesse grupo os níveis $|322\rangle$ e $|32-2\rangle$ ficam degenerados e

Assim por diante.

Vamos agora incluir interação spin-órbita e, em seguida, um campo magnético fraco e constante.

$$H = \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r)}_{H_0} + W(r) \mathbb{L} \cdot \mathbb{S} \quad ; \quad \mathbb{S} = \frac{\hbar}{2} \mathbb{S}$$

As auto-funções de H_0 são da forma

$$R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) | \pm \rangle .$$

que são auto-funções de H_0, L^2, S^2, L_z, S_z . Definindo

$$\mathbb{J} = \mathbb{L} + \mathbb{S} \rightarrow 2\mathbb{L} \cdot \mathbb{S} = \mathbb{J}^2 - \mathbb{L}^2 - \mathbb{S}^2$$

e a base apropriada aqui é de auto-estados de H_0, L^2, S^2, J^2, J_z . Em primeira ordem a correção nos níveis é

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{1}{\hbar} \langle E_n^{(0)} l \pm 1/2 j m | W(r) (\mathbb{J}^2 - \mathbb{L}^2 - \mathbb{S}^2) | E_n^{(0)} l \pm 1/2 j m \rangle \\ &= \hbar \left[j(j+1) - l(l+1) - 3/4 \right] \int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 W(r) r^2 dr \end{aligned}$$

$$P \left\{ \begin{aligned} j = l + 1/2 &\rightarrow (l+1/2)(l+3/2) - l(l+1) - 3/4 = l \\ j = l - 1/2 &\rightarrow (l-1/2)(l+1/2) - l(l+1) - 3/4 = -(l+1) \end{aligned} \right. e$$

$$\Delta E = \begin{cases} \hbar l I & j = l + 1/2 \\ -\hbar(l+1) I & j = l - 1/2 \end{cases} ; \quad I = \int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 W(r) r^2 dr$$

A forma de $W(r)$ p/ potenciais de Coulomb é

$$W(r) = \frac{\hbar}{4m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} = \frac{\hbar}{4m^2 c^2} \frac{Ze^2}{r^3}$$

A ordem de grandeza de $W(r)$ pode ser estimado: usando

$$\langle \frac{1}{r^3} \rangle \approx \frac{Z^3}{n^3 a^3} \quad \text{obtemos}$$

$$\langle kW \rangle = \left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2 \frac{Z^2}{n} |E_n^{(0)}| \quad \text{onde}$$

$$\alpha \equiv \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137} = \text{const. de estrutura fina.}$$

$$E_n^{(0)} = -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2n^2}$$

Note que o cálculo do auto-estado seria mais complicado, pois os autovalores de H_0 são altamente degenerados. Vamos fazer esse cálculo acrescentando um campo magnético $B = B\hat{z}$ fraco, de forma que B^2 possa ser ignorado:

$$H = H_0 + \frac{2}{\hbar} W(r) \mathbb{L} \cdot \mathbb{S} + \frac{eB}{2mc} (\mathbb{L}_z + g_S S_z) \equiv H_0 + H'$$

Para $V(r)$ genérico as degenerescências de H_0 são $(2l+1)(2s+1) = 2(2l+1)$ para spin 1/2. Vamos esquecer um pouco $W(r)$, que irá contribuir com integrais do tipo I da página anterior e re-escrever

$$H' = \lambda \mathbb{L} \cdot \mathbb{S} + \mu L_z + \nu S_z$$

$$= \frac{\lambda}{2} (\mathbb{J}^2 - \mathbb{L}^2 - \mathbb{S}^2) + \mu J_z + (\nu - \mu) S_z$$

Usamos agora simetrias para simplificar o problema. Na base de L^2, S^2, J^2, J_z vemos que $[H', L^2] = [H', S^2] = [H', J_z] = 0 \Rightarrow$

$$\langle l s j m | H' | l' s' j' m' \rangle = 0 \quad \text{se } l \neq l'$$

o mesmo ocorrendo se $m \neq m'$ e $s \neq s'$. No entanto nada pode ser dito sobre

$$\langle l s j m | H' | l s j' m \rangle \quad \text{pois } [H', J^2] \neq 0$$

Na verdade, o único termo não trivial, já que $s=1/2$, é

$$\langle l 1/2 j' m | S_z | l 1/2 j m \rangle$$

Veja que, como $[J_z, S_z] = 0 \quad \langle l 1/2 j' m' | S_z | l 1/2 j m \rangle = 0$ se $m \neq m'$.

O mesmo vale para $[L^2, S_z] = [S^2, S_z] = 0$.

USANDO A DEFINIÇÃO DOS COEF. DE CLEBSH-GORDON

(24)

$$|l s j m\rangle = \sum_{m_l, m_s} |l s m_l m_s\rangle \langle l s m_l m_s | l s j m\rangle ; \quad m_l + m_s = m$$

$$\downarrow$$

$$\langle l s j' m' | S_z | l s j m\rangle = \sum_{m_l, m_s} \hbar m_s \langle l s j' m' | l s m_l m_s\rangle \langle l s m_l m_s | l s j m\rangle$$

Como vimos no curso I (veja notas de aula, CAP. 3, PAG 131)

$$\langle l, 1/2, l+1/2, m | l, 1/2, m \mp 1/2, \pm 1/2\rangle = \sqrt{\frac{l \pm m + 1/2}{2l+1}}$$

$$\langle l, 1/2, l-1/2, m | l, 1/2, m \mp 1/2, \pm 1/2\rangle = \mp \sqrt{\frac{l \mp m + 1/2}{2l+1}}$$

Para $j' = j$ ($= l+1/2$ ou $l-1/2$):

$$\langle l, 1/2, l \pm 1/2, m | S_z | l, 1/2, l \pm 1/2, m\rangle = \frac{\hbar}{2} \left(\frac{l \pm m + 1/2}{2l+1} \right) - \frac{\hbar}{2} \left(\frac{l \mp m + 1/2}{2l+1} \right)$$

$$= \frac{\pm \hbar m}{2l+1}$$

Para $j' \neq j$:

$$\langle l, 1/2, l \pm 1/2, m | S_z | l, 1/2, l \mp 1/2, m\rangle = -\frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{l+m}{2l+1}} \sqrt{\frac{l-m+1/2}{2l+1}} - \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{l-m+1/2}{2l+1}} \sqrt{\frac{l+m-1/2}{2l+1}}$$

$$= -\frac{\hbar}{2l+1} \sqrt{(l+m+1/2)(l-m+1/2)} = -\frac{\hbar}{2l+1} \sqrt{(l+1/2)^2 - m^2}$$

Vamos considerar $l=1$. O sub-espaço degenerado de H_0 tem dimensão

$$2(2l+1) = 6$$

Ou, $j=3/2 \rightarrow 4$ estados
 $j=1/2 \rightarrow 2$ estados

Como $|3/2, 3/2\rangle = |1, 1/2\rangle$

$|3/2, -3/2\rangle = |-1, -1/2\rangle$

elas são auto-estados de H' e

$$\begin{aligned} \langle 3/2 \pm 3/2 | H' | 3/2 \pm 3/2 \rangle &= \frac{\hbar^2 \lambda}{2} \left[\frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2} - 1 \cdot 2 - \frac{3}{4} \right] \pm \mu \hbar \pm \nu \frac{\hbar}{2} \\ &= \frac{\lambda}{2} \hbar^2 \pm \hbar \left(\mu \pm \frac{\nu}{2} \right) \end{aligned}$$

Os outros 4 estados devem se acoplar mantendo o mesmo m , isto é,

$$\begin{aligned} |j, m\rangle = |1/2, 1/2\rangle &\leftrightarrow |3/2, 1/2\rangle \rightarrow 2 \text{ matrizes } 2 \times 2 \\ |j, m\rangle = |1/2, -1/2\rangle &\leftrightarrow |3/2, -1/2\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle 1/2 \pm 1/2 | H' | 1/2 \pm 1/2 \rangle &= \frac{\lambda}{2} \left[\frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} - 2 - \frac{3}{4} \right] \hbar^2 \pm \mu \frac{\hbar}{2} + (\nu - \mu) \left(\mp \frac{\hbar/2}{3} \right) \\ &= -\lambda \hbar^2 \pm \frac{\hbar}{6} (4\mu - \nu) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle 3/2 \pm 1/2 | H' | 3/2 \pm 1/2 \rangle &= \frac{\lambda}{2} \left[\frac{15}{4} - 2 - \frac{3}{4} \right] \hbar^2 \pm \mu \frac{\hbar}{2} + (\nu - \mu) \left(\frac{\pm \hbar/2}{3} \right) \\ &= \frac{\lambda}{2} \hbar^2 \pm \frac{\hbar}{6} (2\mu + \nu) \end{aligned}$$

$$\langle 3/2 \pm 1/2 | H' | 1/2 \pm 1/2 \rangle = \dots - (\nu - \mu) \frac{\hbar}{3} \sqrt{\frac{9}{4} - \frac{1}{4}} = \dots - \frac{\hbar \sqrt{2}}{3} (\nu - \mu)$$

e as duas matrizes que temos que diagonalizar são

$$\begin{pmatrix} \frac{\lambda}{2} \hbar^2 \pm \frac{\hbar}{6} (2\mu + \nu) & \frac{\hbar \sqrt{2}}{3} (\mu - \nu) \\ \frac{\hbar \sqrt{2}}{3} (\mu - \nu) & -\lambda \hbar^2 \pm \frac{\hbar}{6} (4\mu - \nu) \end{pmatrix}$$

Exercício: calcule os autovalores explicitamente para o caso Coulombiano do Hidrogênio.

Considere um Hamiltoniano H e uma "função tentativa" $|\psi(\alpha)\rangle$ dependente dos parâmetros $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$. É fácil mostrar que

$$\langle H \rangle(\alpha) \equiv \frac{\langle \psi(\alpha) | H | \psi(\alpha) \rangle}{\langle \psi(\alpha) | \psi(\alpha) \rangle} \geq E_0$$

onde E_0 é a energia do estado fundamental de H . A prova é muito simples: escrevendo

$$|\psi(\alpha)\rangle = \sum_n c_n(\alpha) |\psi_n\rangle \quad ; \quad H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

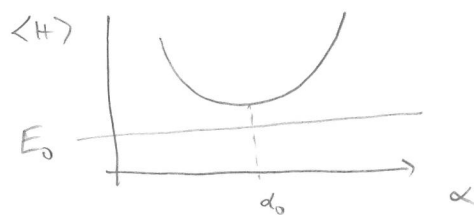
obtemos

$$\langle H \rangle(\alpha) = \frac{\sum_n |c_n|^2 E_n}{\sum_n |c_n|^2}$$

que é uma média ponderada sobre os autovalores de H . A média é sempre maior ou igual a seu menor valor, o que prova o resultado.

O método variacional consiste em minimizar $\langle H \rangle(\alpha)$ em relação a α_k , o que fornecerá uma estimativa superior para E_0 :

$$\left. \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \alpha} \right|_{\alpha = \alpha_0} = 0$$



$$\downarrow$$

$$\langle H \rangle(\alpha_0) = \text{estimativa para } E_0.$$

Quanto melhor escolhermos a função tentativa, melhor será a aproximação. Uma vez calculado $|\psi(\alpha_0)\rangle \approx |\psi_0\rangle$ podemos repetir o processo no sub-espaço ortogonal a $|\psi(\alpha_0)\rangle$, o que

produzirá uma estimativa para E_1 , etc.

(27)

Exemplo: Seja $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}$

$$|\psi(\alpha)\rangle = e^{-\alpha x^2}$$

$$\langle \frac{p^2}{2m} \rangle = \frac{\hbar^2 \alpha}{2m} \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}}$$

$$\langle \frac{m\omega^2 x^2}{2} \rangle = \frac{m\omega^2}{8\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}}$$

$$\langle \psi(\alpha) | \psi(\alpha) \rangle = \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}}$$

$$\langle H \rangle(\alpha) = \frac{\hbar^2 \alpha}{2m} + \frac{m\omega^2}{8\alpha}$$

$$\left. \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \alpha} \right|_{\alpha=\alpha_0} = 0 \Rightarrow \alpha_0 = \frac{m\omega}{2\hbar}$$

$$\langle H \rangle(\alpha_0) = \frac{\hbar\omega}{2} = \text{resultado exato!}$$

$$|\psi(\alpha_0)\rangle = \sqrt{\frac{\pi\hbar}{m\omega}} e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}, \text{ já normalizada.}$$

Daremos agora uma prova mais de que os autovetores $|\psi_n\rangle$ de H são

tais que a variação de

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

se anula. Para uma pequena variação $|\delta\psi\rangle$ de $|\psi\rangle$ obtemos, após multiplicarmos os dois lados por $\langle \psi | \psi \rangle^2$,

$$\langle \psi | \psi \rangle^2 \delta \langle H \rangle = \langle \psi | \psi \rangle [\langle \delta \psi | H | \psi \rangle + \langle \psi | H | \delta \psi \rangle] - \langle \psi | H | \psi \rangle [\langle \delta \psi | \psi \rangle + \langle \psi | \delta \psi \rangle] + \mathcal{O}[\delta \psi]^2$$

que se anula se $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$.

Podemos agora conectar esse procedimento variacional com a teoria de perturbação. Suponha que

$$H = H_0 + gV \quad e$$

$$|\psi_n\rangle \approx |\psi_n^{(0)}\rangle + g|\psi_n^{(1)}\rangle + \dots + g^k |\psi_n^{(k)}\rangle,$$

que difere do estado exato por termos de ordem g^{k+1} . Se usarmos esse estado como variacional, o erro em $\langle \psi_n | \psi_n \rangle^2 \delta \langle H \rangle \sim \mathcal{O}[\delta \psi]^2 = g^{2k+2}$. Como $\langle \psi_n | \psi_n \rangle \approx \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle \approx 1$, o erro $\delta E_n \sim g^{2k+2}$ e conseguiremos precisão de ordem de g^{2k+1} .

Exercício: Mostre que, para $|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + g|\psi_n^{(1)}\rangle$

o valor esperado $\langle H \rangle$ resulta em uma aproximação que difere do valor exato por termos de ordem g^4 .

SOLUÇÃO: Vamos escrever

$$|\psi_n\rangle \approx |\psi_n^{(0)}\rangle + g|\psi_n^{(1)}\rangle + g^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \mathcal{O}(3)$$

Então
$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle \approx 1 + g^2 \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle + g^3 (\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle) + \mathcal{O}(g^4)$$

pois
$$\langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle = \langle \psi_n^{(2)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 0$$

Usando as mesmas orthogonalizações e $H = H_0 + gV$ obtém-se: (28a)

$$\begin{aligned} \langle \Psi_n | H | \Psi_n \rangle &\approx E_n^{(0)} + g \langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle + \\ &g^2 \left[\langle \Psi_n^{(1)} | H_0 | \Psi_n^{(1)} \rangle + \langle \Psi_n^{(1)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle + \langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_n^{(1)} \rangle \right] + \\ &g^3 \left[\langle \Psi_n^{(2)} | H_0 | \Psi_n^{(2)} \rangle + \langle \Psi_n^{(1)} | H_0 | \Psi_n^{(1)} \rangle + \langle \Psi_n^{(2)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle + \langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_n^{(2)} \rangle \right. \\ &\quad \left. + \langle \Psi_n^{(1)} | V | \Psi_n^{(1)} \rangle \right] + \mathcal{O}(g^4) \end{aligned}$$

Finalmente,

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \frac{\langle \Psi_n | H | \Psi_n \rangle}{\langle \Psi_n | H | \Psi_n \rangle} \approx E_n^{(0)} + g \langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle + \\ &g^2 \left[\langle \Psi_n^{(1)} | H_0 | \Psi_n^{(1)} \rangle + \langle \Psi_n^{(1)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle + \langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_n^{(1)} \rangle - E_n^{(0)} \langle \Psi_n^{(1)} | \Psi_n^{(1)} \rangle \right] + \\ &g^3 \left[\langle \Psi_n^{(2)} | H_0 | \Psi_n^{(2)} \rangle + \langle \Psi_n^{(1)} | H_0 | \Psi_n^{(1)} \rangle + \langle \Psi_n^{(2)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle + \langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_n^{(2)} \rangle + \langle \Psi_n^{(1)} | V | \Psi_n^{(1)} \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle \Psi_n^{(1)} | \Psi_n^{(1)} \rangle \underbrace{\langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle}_{E_n^{(1)}} - E_n^{(0)} (\langle \Psi_n^{(1)} | \Psi_n^{(2)} \rangle + \langle \Psi_n^{(2)} | \Psi_n^{(1)} \rangle) \right] + \mathcal{O}(g^4) \end{aligned}$$

Os termos que dependem de $|\Psi_n^{(1)}\rangle$ são todos de ordem g^3 .

Vamos mostrar que todos esses termos se cancelam. Com isso mostraremos que a contribuição de $|\Psi_n^{(1)}\rangle$ se dá apenas em ordem g^4 e, portanto, mantendo ordem g^1 em $|\Psi_n\rangle$ resulta em precisão de ordem g^3 em E_n .

Para isso precisamos do seguinte resultado:

(a) $|\psi_n^{(1)}\rangle = K V |\psi_n^{(0)}\rangle$

(b) $|\psi_n^{(2)}\rangle = K V K V |\psi_n^{(0)}\rangle - E_n^{(1)} K^2 V |\psi_n^{(0)}\rangle$

(c) $(E_n^{(0)} - H_0) K = 1 - P \Rightarrow$

(c) $H_0 K = E_n^{(0)} K + P - 1 \quad ; \quad P = |\psi_n^{(0)}\rangle \langle \psi_n^{(0)}|$

(d) $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = \langle \psi_n^{(0)} | K V |\psi_n^{(0)}\rangle = 0$

Assim:

$$\begin{aligned} \langle \psi^1 | H_0 | \psi^2 \rangle &= \langle \psi^0 | V K H_0 K V K V | \psi^0 \rangle - E_n^{(1)} \langle \psi^0 | V K H_0 K^2 V | \psi^0 \rangle \\ &= \text{(usando (c))} \\ &= E_n^{(0)} \left[\langle \psi^0 | V K^2 V K V | \psi^0 \rangle - E_n^{(1)} \langle \psi^0 | V K^3 V | \psi^0 \rangle \right] \\ &\quad + \left[\langle \psi^0 | V K | \psi^0 \rangle \langle \psi^0 | V K V | \psi^0 \rangle - E_n^{(1)} \langle \psi^0 | V K | \psi^0 \rangle \langle \psi^0 | K V | \psi^0 \rangle \right] \\ &\quad - \left[\langle \psi^0 | V K V K V | \psi^0 \rangle - E_n^{(1)} \langle \psi^0 | V K^2 V | \psi^0 \rangle \right] \\ &= E_n^{(0)} \left[\langle \psi^1 | \psi^2 \rangle \right] + [0] - \left[\langle \psi^{(2)} | V | \psi^{(0)} \rangle \right] \end{aligned}$$

$\Rightarrow \langle \psi^1 | H_0 | \psi^2 \rangle - E_n^{(0)} \langle \psi^1 | \psi^2 \rangle + \langle \psi^{(2)} | V | \psi^{(0)} \rangle = 0$

$\langle \psi^2 | H_0 | \psi^1 \rangle - E_n^{(0)} \langle \psi^2 | \psi^1 \rangle + \langle \psi^{(0)} | V | \psi^{(2)} \rangle = 0$

e os termos cúbicos ficam simplesmente

(28c)

$$g^3 \left[\langle \psi' | V | \psi' \rangle - E_n^{(1)} \langle \psi' | \psi' \rangle \right]$$

como queríamos mostrar.

1.8 O Átomo de Hélio

Supondo que o núcleo do átomo está fixo na origem, a equação de Schrödinger é dada por

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla'^2 + \nabla''^2) - \frac{2e^2}{r'} - \frac{2e^2}{r''} + \frac{e^2}{|r' - r''|} \right] \Psi(r', r'') = E \Psi(r', r'')$$

Se \mathbb{P} é o operador que troca r' e r'' , vemos que $[\mathbb{H}, \mathbb{P}] = 0$ e, portanto, existem auto-funções simultâneas dos dois operadores, que são simétricas ou antisimétricas pela troca, pois $\mathbb{P}^2 = 1$:

$$\Psi(r'', r') = \pm \Psi(r', r'')$$

Vamos assumir que um dos elétrons tenha spin $+\hbar/2$ e o outro $-\hbar/2$, de forma que sejam distinguíveis. Trataremos indistinguíbidade mais tarde.

Embora a repulsão eletrônica $e^2/|r' - r''|$ seja tão importante quanto os termos atrativos, vamos tratá-la perturbativamente. Assim

$$H_0 = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla'^2 - \frac{2e^2}{r'} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla''^2 - \frac{2e^2}{r''} \right)$$

é separável. O estado fundamental é

$$\Psi_+^{(0)}(r', r'') = \frac{Z^3}{\pi a^3} e^{-\frac{Z(r'+r'')}{a}} \quad ; \quad Z=2 \quad ; \quad a = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

$$E^{(0)} = 2 \times \left(-Z^2 \times \underbrace{13.6 \text{ eV}}_{\frac{e^2}{2a}} \right) = 2(-54.4 \text{ eV}) = -108.8 \text{ eV}$$

Lembre que para um único elétron $E_n^{(0)} = -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2n^2}$ e $E_1^{(0)} = -13.6Z^2 \text{ eV}$

$$= -\frac{Z^2}{n^2} \left(\frac{e^2}{2a} \right) = -\frac{Z^2}{n^2} (13.6 \text{ eV})$$

Em primeira ordem de perturbação obtém

$$\Delta E = \iint |\Psi_+^{(0)}(r', r'')|^2 \frac{e^2}{|r' - r''|} d^3r' d^3r'' = \frac{5e^2 Z}{8a} = \frac{5e^2}{4a}$$

O cálculo desse integral está no apêndice. A energia do estado fundamental é então

$$E = -108.8 \text{ eV} + \frac{5}{2} \left(\frac{e^2}{2a} \right) \\ = \left(-108.8 + \frac{5}{2} \times 13.6 \right) \text{ eV} = -108.8 + 34 \\ = -74.8 \text{ eV}$$

A energia medida para ionizar um elétron do He é 24.46 eV. Após a ionização o átomo tem só um elétron com $Z=2$ e sua energia é -54.4 eV. Assim a energia do estado fundamental do He deve ser

$$E_{\text{exp}} = -54.4 - 24.46 = -78.9 \text{ eV}$$

que está em bom acordo com o cálculo perturbativo.

Faremos agora um cálculo variacional onde a função de onda

tentativa será

$$\Psi_{\sigma}(r', r'') = \frac{Z_{\text{ef}}^3}{\pi a^3} e^{-\frac{Z_{\text{ef}}(r'+r'')}{a}}$$

e $Z_{\text{ef}} = Z - \sigma = 2 - \sigma$. O parâmetro σ será o parâmetro variacional e tem a interpretação de introduzir uma carga efetiva Z_{ef} que leva em conta a blindagem de um elétron sobre o outro.

O termo atrativos de H são re-escritos como

(31)

$$-\frac{Ze^2}{r'} = -\frac{(Z-\sigma)e^2}{r'} - \frac{\sigma e^2}{r'} = -\frac{Za e^2}{r'} - \frac{\sigma e^2}{r'}$$

de forma que

$$H = H_{0ef} - \frac{\sigma e^2}{r'} - \frac{\sigma e^2}{r''} + \frac{e^2}{|r' - r''|}$$

H_{0ef} é idêntico a H_0 com $Z \rightarrow Z_{ef}$. Como ψ_0 está normalizado,

$$\begin{aligned} \langle H \rangle_{\psi_0} &= \langle H_{0ef} \rangle - \sigma e^2 \langle \frac{1}{r'} \rangle - \sigma e^2 \langle \frac{1}{r''} \rangle + e^2 \langle \frac{1}{|r' - r''|} \rangle \\ &= -Z \times \frac{e^2 Z_{ef}^2}{2a} + \frac{5e^2 Z_{ef}}{8a} - 2\sigma e^2 \langle \frac{1}{r'} \rangle \end{aligned}$$

O único termo que falta é

$$\begin{aligned} \langle \frac{1}{r'} \rangle &= \frac{Z_{ef}^3}{\pi a^3} \int_0^\infty 4\pi \frac{e^{-2Z_{ef}r'/a}}{r'} r'^2 dr' = \frac{4Z_{ef}^3}{a^3} \int_0^\infty r' e^{-2Z_{ef}r'/a} dr' \\ &= \frac{Z_{ef}}{a} \int_0^\infty u e^{-u} du = \frac{Z_{ef}}{a} \end{aligned}$$

Note que essa integral pode ser feita com a função de onda de um único elétron, $\psi(r') = \left(\frac{Z_{ef}^3}{\pi a^3}\right)^{1/2} e^{-Z_{ef}r'/a}$, e não com o produto das funções dos 2 elétrons. Assim

$$\begin{aligned} \langle H \rangle_{\psi_0} &= -\frac{e^2 Z_{ef}^2}{a} + \frac{5}{8} Z_{ef} e^2 - \frac{2e^2 \sigma Z_{ef}}{a} \\ &= -\frac{e^2}{a} \left[Z^2 - \sigma^2 - \frac{5}{8} Z + \frac{5}{8} \sigma \right] \end{aligned}$$

Impondo $\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \sigma} = 0$ encontramos

$$\sigma_0 = 5/16 \quad e$$

$$Z_{ef} = 2 - \frac{5}{16} = \frac{27}{16} \approx 1.69$$

e $\langle H \rangle(\sigma_0) = -2 \left(2 - \frac{5}{16}\right)^2 \underbrace{\frac{e^2}{2a^2}}_{13.6 \text{ eV}} \approx 77.45 \text{ eV}$

o que representa uma melhoria significativa.

Terminamos com breves comentários sobre correção perturbativa para os estados excitados. Mantendo um elétron no fundamental e deixando o outro elétron ocupar níveis excitados podemos construir as funções de onda de ordem zero como

$$\Psi_{\pm}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\Psi_{100}(r') \Psi_{nem}(r'') \pm \Psi_{100}(r'') \Psi_{nem}(r') \right]$$

Como o potencial repulsivo é simétrico, $\langle \Psi_+ | V | \Psi_- \rangle = 0$ e a perturbação não mistura paridades. Obtemos

$$\Delta E = \iint \Psi_{\pm}^*(r', r'') V(r' - r'') \Psi_{\pm}(r', r'') d^3 r' d^3 r'' \equiv I \pm J$$

com

$$I = \int \Psi_{100}^*(r') \Psi_{nem}^*(r'') V(r' - r'') \Psi_{100}(r') \Psi_{nem}(r'') d^3 r' d^3 r'' = \text{DIRETA}$$

$$J = \int \Psi_{100}^*(r') \Psi_{nem}^*(r'') V(r' - r'') \Psi_{100}(r'') \Psi_{nem}(r') d^3 r' d^3 r'' = \text{TROCA}$$

Pod-se mostrar que I e J são positivas, com $I \gg J$.

Então, $\Psi_{-}^{(0)}(r_1, r_2) =$ espacialmente antissimétrica
= para-hélio

tem energia menor e é o estado fundamental. Isso se explica porque os elétrons estão mais afastados e $\langle V \rangle$ é menor.

$\Psi_{+}^{(0)}$ = espacialmente simétrica
= ortho-hélio

tem energia maior, pois $\Psi_{+}^{(0)}(r_1, r_2) \neq 0$, dando uma energia repulsiva maior.

Os estados espacialmente simétricos devem ser anti-simétricos no spin, i.e., singletos da forma $(|+-\rangle - |-+\rangle) / \sqrt{2}$.

Os estados espacialmente anti-simétricos são simétricos no spin, i.e., tripleto:

$$\left\{ \begin{array}{l} |++\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle) \\ |--\rangle \end{array} \right.$$

Esses são de menor energia.

A PÊNDICE I - CÁLCULO DA INTEGRAL NA PÁGINA 30

(A1-1)

$$\Delta E = \underbrace{\left(\frac{8}{\pi a^3}\right)^2 e^2}_A \int d^3r' d^3r'' \frac{e^{-\frac{4}{a}(r'+r'')}}{|r'-r''|}$$

$$= A \int d^3r' \int \frac{e^{-\alpha(r'+r'')}}{|r'-r''|} d^3r'' \quad ; \quad \boxed{\alpha = \frac{4}{a}}$$

$$\equiv A \int d^3r' I(r')$$

PARA FAZER a integral sobre r'' escolhemos z'' na direção de r' ,
de forma que $r' \cdot r'' = r' r'' \cos \theta''$ e

$$I(r') = e^{-\alpha r'} 2\pi \int_0^\infty r''^2 dr'' \int_0^\pi \frac{\sin \theta'' d\theta'' e^{-\alpha r''}}{\sqrt{r'^2 + r''^2 + 2r'r'' \cos \theta''}}$$

$$= 2\pi e^{-\alpha r'} \int_0^\infty r''^2 e^{-\alpha r''} \int_{-1}^1 \frac{du}{\sqrt{r'^2 + r''^2 + 2r'r''u}}$$

$$= \frac{2\pi e^{-\alpha r'}}{r'} \int_0^\infty r'' e^{-\alpha r''} \left[\sqrt{r'^2 + r''^2 + 2r'r''} - \sqrt{r'^2 + r''^2 - 2r'r''} \right] dr''$$

$$= \frac{2\pi e^{-\alpha r'}}{r'} \left[\int_0^\infty r''(r'+r'') e^{-\alpha r''} dr'' + \int_0^\infty r''|r''-r'| e^{-\alpha r''} dr'' \right]$$

Por causa do módulo, dividimos ambas integrais de $0 \rightarrow r'$ e de $r' \rightarrow \infty$. O resultado é:

$$I(r') = \frac{4\pi e^{-ar'}}{r'} \left[\int_0^{r'} r''^2 e^{-ar''} + \int_{r'}^{\infty} r'' r'' e^{-ar''} \right]$$

Usamos agora os seguintes resultados, obtidos por integração por

partes:

$$\int_0^a x^2 e^{-ax} dx = \frac{2}{a^3} - e^{-ax} \left(\frac{a^2}{a} + \frac{2a}{a^2} + \frac{2}{a^3} \right)$$

$$= \frac{2}{a^3} \text{ se } a \rightarrow \infty$$

$$\int_a^{\infty} x e^{-ax} = \left(\frac{a}{a} + \frac{1}{a^2} \right) e^{-ax}$$

$$= \frac{1}{a^2} \text{ se } a \rightarrow 0.$$

Assim

$$I(r') = \frac{4\pi e^{-ar'}}{r'} \left[\frac{2}{a^3} - e^{-ar'} \left(\frac{r'^2}{a} + \frac{2r'}{a^2} + \frac{2}{a^3} \right) + e^{-ar'} \left(\frac{r'^2}{a} + \frac{r'}{a^2} \right) \right]$$

$$= \frac{4\pi e^{-ar'}}{r'} \left[\frac{2}{a^3} - e^{-ar'} \left(\frac{r'}{a^2} + \frac{2}{a^3} \right) \right]$$

e

$$\Delta E = (4\pi)^2 A \int_0^{\infty} r' e^{-ar'} \left[\frac{2}{a^3} - e^{-ar'} \left(\frac{r'}{a^2} + \frac{2}{a^3} \right) \right] dr'$$

onde a integral sobre dr' foi feita. Usando os resultados das integrações acima e substituindo A obtém

$$\Delta E = (4\pi)^2 \frac{64 e^2}{\pi^2 a^6} \left[\frac{2}{a^5} - \frac{1}{a^2} \left(\frac{2}{8a^3} \right) - \frac{2}{a^3} \left(\frac{1}{4a^2} \right) \right]$$

$$= \frac{16 \cdot 64 e^2}{a^6 a^5} \cdot \frac{5}{4} = \frac{4 \cdot 64 \cdot 5}{a^6} \frac{a^5 e^2}{1024} = \frac{5 e^2}{4 a}$$

Obs. Para deixar a carga nuclear Z explicita basta

trocar $A \rightarrow \left(\frac{Z^3}{\pi a^3} \right)^2$ ou $\frac{64}{\pi^2 a^6} \rightarrow \frac{Z^6}{\pi^2 a^6}$

$a \rightarrow \frac{2Z}{a}$ ou $\frac{a^5}{1024} \rightarrow \frac{a^5}{32 Z^5}$

o resultado fica $\frac{5 e^2 Z}{8 a}$.

Apêndice Z - Função de Green do Poço Infinito

(B1-1)

Queremos resolver a equação

$$\left(k_n^2 + \frac{d^2}{dx^2} \right) G_n(x, x') = \delta(x-x') - \frac{2}{L} \sin k_n x \sin k_n x'$$

com $G_n(0, x') = G_n(L, x') = 0$; $k_n = \frac{n\pi}{L}$

$$\int_0^L G_n(x, x') \sin k_n x' dx' = 0$$

Integrando a equação entre $x = x' - \epsilon$ e $x = x' + \epsilon$ vemos que

$$\frac{dG}{dx}(x'+\epsilon, x') - \frac{dG}{dx}(x'-\epsilon, x') = 1$$

Para $x \neq x'$ a delta some e uma solução particular da equação para $x < x'$ é:

$$f(x, x') = x \omega k_n x \cdot B(x')$$

$$f'(x, x') = \omega k_n x \cdot B(x') - x k_n \sin k_n x B(x')$$

$$f''(x, x') = -2B(x')k_n \sin k_n x - x k_n^2 \omega k_n x B(x') \\ = -k_n^2 f(x, x') - 2k_n \sin k_n x B(x')$$

Substituindo na equação vemos que $B(x') = \frac{1}{k_n L} \sin k_n x'$.

A solução geral para $x < x'$ deve ser

$$G_I(x, x') = \frac{1}{k_n L} x \omega k_n x \sin k_n x' + C(x') \sin k_n x$$

onde somamos uma solução particular que é anula em $x=0$.

Para $x > x'$ temos que compatibilizarmos duas condições:

(a) seguindo a mesma ideia anterior, mas impondo que $G_{II}(L, x') = 0$ encontramos

$$G_{II}(x, x') = \frac{1}{k_n L} (x-L) \omega k_n x \sin k_n x' + D(x') \sin k_n x$$

(b) Trocando $x \leftrightarrow x'$ na equação para $G_{II}(x, x')$, $x < x' \leftrightarrow x' < x$. Assim,

$$G_{II}(x, x') = G_{II}(x', x)$$

Com isso escolhemos $C(x')$ e $D(x')$ tal que

$$\begin{cases} G_I(x, x') = \frac{1}{k_n L} \left[x \omega k_n x \sin k_n x' + (x'-L) \omega k_n x' \sin k_n x + r \sin k_n x \sin k_n x' \right] \\ G_{II}(x, x') = \frac{1}{k_n L} \left[x' \omega k_n x' \sin k_n x + (x-L) \omega k_n x \sin k_n x' + r \sin k_n x \sin k_n x' \right] \end{cases}$$

onde r é arbitrário. Veja que

$$G_I(x, x) = G_{II}(x, x)$$

$$\frac{dG_{II}(x, x)}{dx} - \frac{dG_I(x, x)}{dx} = 1$$

Agora falta impor a condição $Ku' = 0$, que fixa r .

$$0 = \int_0^L G_n(x, x') \sin k_n x' dx' = \int_x^L G_I(x, x') \sin k_n x' dx' + \int_0^x G_{II}(x, x') \sin k_n x' dx'$$

$$= \int_0^L x \omega_{kn} \sin^2_{kn} x' dx' + \int_0^L x' \omega_{kn} x' \sin_{kn} x' \sin_{kn} x dx'$$

$$+ \gamma \int_0^L \sin^2_{kn} x' \sin_{kn} x dx' - L \int_x^L \omega_{kn} x' \sin_{kn} x' dx' \sin_{kn} x$$

$$- L \int_0^x \sin^2_{kn} x' dx' \omega_{kn} x$$

$$= \frac{xL}{2} \omega_{kn} x + \frac{L}{4k} \sin_{kn} x + \frac{\gamma L}{2} \sin_{kn} x - L \left(\frac{-1}{2kn} \sin^2_{kn} x \right) \sin_{kn} x$$

$$- L \left(\frac{x}{2} - \frac{1}{2kn} \sin_{kn} x \omega_{kn} x \right) \omega_{kn} x$$

$$= \left(\frac{-L}{4k} + \frac{\gamma L}{2} \right) \sin_{kn} x + \frac{L}{2kn} \sin_{kn} x = \frac{L}{2} \sin_{kn} x \left[\gamma + \frac{1}{2kn} \right] = 0$$

$$\boxed{\gamma = -1/2kn}$$

o resultado final e'

$$G_n(x, x') = \begin{cases} \frac{1}{knL} \left[x \omega_{kn} x \sin_{kn} x' + (x'-L) \omega_{kn} x' \sin_{kn} x - \frac{1}{2kn} \sin_{kn} x \sin_{kn} x' \right] & \text{se } x < x' \\ \frac{1}{knL} \left[x' \omega_{kn} x' \sin_{kn} x + (x-L) \omega_{kn} x \sin_{kn} x' - \frac{1}{2kn} \sin_{kn} x \sin_{kn} x' \right] & \text{se } x > x' \end{cases}$$