Métodos de aproximação.

- teoria de perturbação independente $\hat{t}$;

- teoria de perturbação dependente $\hat{t}$;

- método variacional.

- método WKB

· Teoria de perturbação independente tempo.

Refs.: Cap. 16, Messiah
Cap. 18, Menzbacher

· Caso (1): nível de energia não-degenerado.

hipóteses: (1) hamiltoniano do sistema pode ser escrito como

$$H = H_0 + \lambda V \qquad (2.1)$$

onde

$H_0 \neq H_0(t)$: hamiltoniano não-perturbado

$V \neq V(t)$: perturbação ; $\lambda \in \mathbb{R}$

↑ parâmetro da expansão

(2) problema de autovalores de H_0 determinado anteriormente.

$$H_0 |\psi_n^\circ\rangle = E_n^\circ |\psi_n^\circ\rangle \qquad (2.2)$$

(3) espectro H_0: discreto

(4) nível de energia E_s°: não-degenerado

ideia: determinar E_s e $|\psi_s\rangle$ (s fixo) tais que:

$$H|\psi_s\rangle = E_s|\psi_s\rangle$$
$$\langle\psi_s|\psi_s^\circ\rangle = \langle\psi_s^\circ|\psi_s^\circ\rangle = 1$$
$$E_s \longrightarrow E_s^\circ \qquad (2.3)$$
$$\lambda \to 0 \qquad \text{: notar condições}$$
$$|\psi_s\rangle \longrightarrow |\psi_s^\circ\rangle \qquad \text{p/ limite } \lambda \to 0$$

tilibra

como (hipótese) λV é "pequeno", podemos escrever

$$E_s = E_s^0 + \lambda E_s^{(1)} + \lambda^2 E_s^{(2)} + \dots$$

$$|\psi_s\rangle = |\psi_s^0\rangle + \lambda|\psi_s^1\rangle + \lambda^2|\psi_s^2\rangle + \dots \qquad (3.1)$$

em princípio, temos iniciais série (3.1) -> aproximações p/ E_s e $|\psi_s\rangle$!
próxima etapa: determinação dos termos $E_s^{(i)}$ e $|\psi_s^i\rangle$ da série perturbativa (3.1).

Eqs. (2.3) ⊕ (3.1):

$$(H_0 + \lambda V)\left(|\psi_s^0\rangle + \lambda|\psi_s^1\rangle + \lambda^2|\psi_s^2\rangle + \lambda^3|\psi_s^3\rangle + \lambda^4|\psi_s^4\rangle + \dots\right) =$$

$$= \left(E_s^0 + \lambda E_s^{(1)} + \lambda^2 E_s^{(2)} + \lambda^3 E_s^{(3)} + \lambda^4 E_s^{(4)} + \dots\right) *$$

$$* \left(|\psi_s^0\rangle + \lambda|\psi_s^1\rangle + \lambda^2|\psi_s^2\rangle + \lambda^3|\psi_s^3\rangle + \lambda^4|\psi_s^4\rangle + \dots\right) \qquad (3.2)$$

temos que,

$$H_0|\psi_s^0\rangle + \lambda\left(H_0|\psi_s^1\rangle + V|\psi_s^0\rangle\right) + \lambda^2\left(H_0|\psi_s^2\rangle + V|\psi_s^1\rangle\right) +$$

$$+ \lambda^3\left(H_0|\psi_s^3\rangle + V|\psi_s^2\rangle\right) + \lambda^4\left(H_0|\psi_s^4\rangle + V|\psi_s^3\rangle\right) + \dots =$$

$$= E_s^0|\psi_s^0\rangle + \lambda\left(E_s^0|\psi_s^1\rangle + E_s^1|\psi_s^0\rangle\right)$$

$$+ \lambda^2\left(E_s^0|\psi_s^2\rangle + E_s^{(1)}|\psi_s^1\rangle + E_s^{(2)}|\psi_s^0\rangle\right) \qquad (3.3)$$

$$+ \lambda^3\left(E_s^0|\psi_s^3\rangle + E_s^{(1)}|\psi_s^2\rangle + E_s^{(2)}|\psi_s^1\rangle + E_s^{(3)}|\psi_s^0\rangle\right)$$

$$+ \lambda^4\left(E_s^0|\psi_s^4\rangle + E_s^{(1)}|\psi_s^3\rangle + E_s^{(2)}|\psi_s^2\rangle + E_s^{(3)}|\psi_s^1\rangle + E_s^{(4)}|\psi_s^0\rangle\right) + \dots$$

tilibra

considerando a igualdade entre coeficientes termos λ^n:

λ^0: $(H_0 - E_s^0)|\psi_s^0\rangle = 0$

λ^1: $(H_0 - E_s^0)|\psi_s^1\rangle + (V - E_s^{(1)})|\psi_s^0\rangle = 0$

λ^2: $(H_0 - E_s^0)|\psi_s^2\rangle + (V - E_s^{(1)})|\psi_s^1\rangle - E_s^{(2)}|\psi_s^0\rangle = 0$

(4.1)

λ^3: $(H_0 - E_s^0)|\psi_s^3\rangle + (V - E_s^{(1)})|\psi_s^2\rangle - E_s^{(2)}|\psi_s^1\rangle - E_s^{(3)}|\psi_s^0\rangle = 0$

λ^4: $(H_0 - E_s^0)|\psi_s^4\rangle + (V - E_s^{(1)})|\psi_s^3\rangle - E_s^{(2)}|\psi_s^2\rangle - E_s^{(3)}|\psi_s^1\rangle - E_s^{(4)}|\psi_s^0\rangle = 0$

$\vdots$

λ^K: $(H_0 - E_s^0)|\psi_s^K\rangle + (V - E_s^{(1)})|\psi_s^{K-1}\rangle - E_s^{(2)}|\psi_s^{K-2}\rangle - \ldots - E_s^{(K)}|\psi_s^0\rangle = 0$

$\Theta(K-2)$ ✓

· notar: condição (2.3) ⊕ série (3.1): notar: ausente p/ λ^1

$$\langle\psi_s^0|\psi_s\rangle = \underbrace{\langle\psi_s^0|\psi_s^0\rangle}_{1} + \lambda\langle\psi_s^0|\psi_s^1\rangle + \lambda^2\langle\psi_s^0|\psi_s^2\rangle + \ldots = 1$$

↳ $\langle\psi_s^0|\psi_s^K\rangle = 0$, $K \gg 1$ (4.2)

· verifica-se que: Eq. (4.1) ⊕ condição (4.2)

↳ determinação conexão ordem K $E_s^{(K)}$ e $|\psi_s^K\rangle$ em termos conexões $\leq K-1$!

notar,

(i) $\langle\psi_s^0|$ Eq. (4.1):

$$\underbrace{\langle\psi_s^0|H_0 - E_s^0|\psi_s^K\rangle}_{0} + \underbrace{\langle\psi_s^0|V - E_s^{(1)}|\psi_s^{K-1}\rangle}_{\langle\psi_s^0|V|\psi_s^{K-1}\rangle} - \underbrace{E_s^{(2)}\langle\psi_s^0|\psi_s^{K-2}\rangle}_{0} - \ldots$$

$$- \ldots - E_s^{(K)}\langle\psi_s^0|\psi_s^0\rangle = 0$$

tilibra

↳ $E_s^{(k)} = \langle \psi_s^0 | V | \psi_s^{k-1} \rangle$ (5.1)

(ii) $\langle \psi_n^0 |$ Eq. (4.1):

$$\langle \psi_n^0 | H_0 - E_s^0 | \psi_s^k \rangle + \langle \psi_n^0 | V - E_s^{(1)} | \psi_s^{k-1} \rangle - E_s^{(2)} \langle \psi_n^0 | \psi_s^{k-2} \rangle - \dots$$

$$(E_n^0 - E_s^0) \langle \psi_n^0 | \psi_s^k \rangle$$

$$\dots - E_s^{(k)} \underbrace{\langle \psi_n^0 | \psi_s^0 \rangle}_{0} = 0 \quad ; \; n \neq s$$

↳ $$\langle \psi_n^0 | \psi_s^k \rangle = \frac{1}{E_s^0 - E_n^0} \left(\langle \psi_n^0 | V - E_s^{(1)} | \psi_s^{k-1} \rangle - E_s^{(2)} \langle \psi_n^0 | \psi_s^{k-2} \rangle - \dots - \dots - E_s^{(k-1)} \langle \psi_n^0 | \psi_s^1 \rangle \right)$$ (5.2)

. introduzindo o projetor:

$$Q_0 = \hat{1} - |\psi_s^0\rangle\langle\psi_s^0| = 1 - P_0 = \sum_{n \neq s} |\psi_n^0\rangle\langle\psi_n^0|$$ (5.3)

hipótese: espectro H_0 não-degenerado

notar:

$$\frac{Q_0}{E_s^0 - H_0} \frac{1}{Q_0} = \sum_{n,m \neq s} |\psi_n^0\rangle\langle\psi_n^0| \frac{1}{E_s^0 - H_0} |\psi_m^0\rangle\langle\psi_m^0|$$

$$= \sum_{n \neq s} \frac{|\psi_n^0\rangle\langle\psi_n^0|}{E_s^0 - E_n^0}$$ (5.4)

temos que

$$|\psi_s^k\rangle = \sum_n |\psi_n^0\rangle\langle\psi_n^0|\psi_s^k\rangle = \sum_{n \neq s} |\psi_n^0\rangle\langle\psi_n^0|\psi_s^k\rangle$$

↳ condição (4.2)!

tilibra

Eq. (5.2)

$$|\psi_s^k\rangle = \sum_{n\neq s} |\psi_n^0\rangle \frac{1}{E_s^0 - E_n^0} \langle \psi_n^0 | \Big((V - E_s^{(1)})|\psi_s^{k-1}\rangle - E_s^{(2)}|\psi_s^{k-2}\rangle - \dots - E_s^{(k-1)}|\psi_s^1\rangle \Big) \qquad (6.1)$$

$$Q_0 \frac{1}{E_s^0 - H_0} Q_0$$

notar Eqs. (5.1) e (6.1): se $E_s^{(1)}, E_s^{(2)}, \dots, E_s^{(k-1)}$ e $|\psi_s^1\rangle, |\psi_s^2\rangle, \dots, |\psi_s^{k-1}\rangle$ determinados

$\Rightarrow$ Eqs. (5.1) e (6.1) $\rightarrow$ determinação $E_s^{(k)}$ e $|\psi_s^k\rangle$!

· correções de 1ª ordem,

- Eq. (5.1) p/ $k=1$: $E_s^{(1)} = \langle \psi_s^0 | V | \psi_s^0 \rangle$ (6.2)

↳ $E_s = E_s^0 + \lambda E_s^{(1)} = E_s^0 + \langle \psi_s^0 | \lambda V | \psi_s^0 \rangle + O(\lambda^2)$

- Eq. (6.1) p/ $k=1$: $|\psi_s^1\rangle = Q_0 \frac{1}{E_s^0 - H_0} Q_0 (V - E_s^{(1)})|\psi_s^0\rangle$ (6.3)

↳ $|\psi_s^1\rangle = Q_0 \frac{1}{E_s^0 - H_0} Q_0 V |\psi_s^0\rangle$, pois $Q_0|\psi_s^0\rangle = 0$

temos que,

$$|\psi_s\rangle \simeq |\psi_s^0\rangle + \lambda|\psi_s^1\rangle + O(\lambda^2)$$

$$= \left(1 + Q_0 \frac{1}{E_s^0 - H_0} Q_0 (\lambda V)\right)|\psi_s^0\rangle + O(\lambda^2)$$

(6.4)

$$= |\psi_s^0\rangle + \sum_{n\neq s} |\psi_n^0\rangle \frac{\langle \psi_n^0 | \lambda V | \psi_s^0 \rangle}{E_s^0 - E_n^0}$$: aproximação 1ª ordem p/ $|\psi_s\rangle$

Eq. (5.4) ↗

· Correções de 2ª ordem,

- Eq. (5.1) p/ $k = 2$:

$$E_s^{(2)} = \langle \psi_s^0 | V | \psi_s^1 \rangle = \langle \psi_s^0 | V Q_0 \frac{1}{E_s^0 - H_0} Q_0 V | \psi_s^0 \rangle$$

$$= \sum_{n \neq s} \frac{\langle \psi_s^0 | V | \psi_n^0 \rangle \langle \psi_n^0 | V | \psi_s^0 \rangle}{E_s^0 - E_n^0}$$

$$= \sum_{n \neq s} \frac{|\langle \psi_s^0 | V | \psi_n^0 \rangle|^2}{E_s^0 - E_n^0} \quad : \text{correção 2ª ordem p/ } E_s \qquad (7.1)$$

↳ $E_s = E_s^0 + \lambda E_s^{(1)} + \lambda^2 E_s^{(2)} + O(\lambda^3)$

$$= E_s^0 + \langle \psi_s^0 | \lambda V | \psi_s^0 \rangle + \sum_{n \neq s} \frac{|\langle \psi_s^0 | \lambda V | \psi_n^0 \rangle|^2}{E_s^0 - E_n^0} \qquad (7.2)$$

- Eq. (6.1) p/ $k = 2$:

$$|\psi_s^2\rangle = Q_0 \frac{1}{E_s^0 - H_0} Q_0 (V - E_s^{(1)}) |\psi_s^1\rangle$$

$$= Q_0 \frac{1}{E_s^0 - H_0} Q_0 V Q_0 \frac{1}{E_s^0 - H_0} Q_0 V |\psi_s^0\rangle$$

$$- \langle \psi_s^0 | V | \psi_s^0 \rangle Q_0 \frac{1}{(E_s^0 - H_0)^2} Q_0 V |\psi_s^0\rangle \qquad (7.3)$$

↳ $|\psi_s^2\rangle = \sum_{n,m \neq s} |\psi_n^0\rangle \frac{\langle \psi_n^0 | V | \psi_m^0 \rangle \langle \psi_m^0 | V | \psi_s^0 \rangle}{(E_s^0 - E_n^0)(E_s^0 - E_m^0)}$

$$- \sum_{n \neq s} |\psi_n^0\rangle \frac{\langle \psi_n^0 | V | \psi_s^0 \rangle \langle \psi_s^0 | V | \psi_s^0 \rangle}{(E_s^0 - E_n^0)^2} \qquad (7.4)$$

tilibra

notar Eq. (7.2):

(i) $\left| \frac{\langle \psi_s^0 | V | \psi_n^0 \rangle}{E_s^0 - E_n^0} \right| \ll 1$: condição de convergência p/ série perturbativa (8.1)

(ii) se $E_s^0 - E_n^0 \simeq \delta E_{MIN}$

↳ $|E_s^{(2)}| \leq \frac{1}{\delta E_{MIN}} \sum_{n \neq s} \langle \psi_s^0 | V | \psi_n^0 \rangle \langle \psi_n^0 | V | \psi_s^0 \rangle = \frac{1}{\delta E_{MIN}} \langle \psi_s^0 | V Q_0 V | \psi_s^0 \rangle$

como

$\langle \psi_s^0 | V Q_0 V | \psi_s^0 \rangle = \langle \psi_s^0 | V \left(1 - |\psi_s^0\rangle\langle\psi_s^0| \right) V | \psi_s^0 \rangle$

$= \langle \psi_s^0 | V^2 | \psi_s^0 \rangle - \langle \psi_s^0 | V | \psi_s^0 \rangle^2 = (\Delta V)^2$

↳ $|E_s^{(2)}| \leq \frac{(\Delta V)^2}{\delta E_{MIN}}$: estimativa p/ correção 2ª ordem E_s (8.2)

· sobre a norma de $|\psi_s\rangle$,

Lembrar Eq. (2.3): $\langle \psi_s | \psi_s^0 \rangle = 1$

Definindo $|\bar{\psi}_s\rangle = Z_s^{1/2} |\psi_s\rangle$; Z_s: cte de normalização

↳ $\langle \bar{\psi}_s | \bar{\psi}_s \rangle = 1 = Z_s \langle \psi_s | \psi_s \rangle \rightarrow Z_s = \langle \psi_s | \psi_s \rangle^{-1}$ (8.3)

Eq. (3.1):

$\langle \psi_s | \psi_s \rangle = \left(\langle \psi_s^0 | + \lambda \langle \psi_s^1 | + \lambda^2 \langle \psi_s^2 | + \ldots \right) \left(|\psi_s^0\rangle + \lambda |\psi_s^1\rangle + \lambda^2 |\psi_s^2\rangle + \ldots \right)$

$= \underbrace{\langle \psi_s^0 | \psi_s^0 \rangle}_{1} + \lambda \left(\underbrace{\langle \psi_s^0 | \psi_s^1 \rangle}_{0} + \underbrace{\langle \psi_s^1 | \psi_s^0 \rangle}_{0} \right)$

$+ \lambda^2 \left(\underbrace{\langle \psi_s^0 | \psi_s^2 \rangle}_{0} + \underbrace{\langle \psi_s^2 | \psi_s^0 \rangle}_{0} + \langle \psi_s^1 | \psi_s^1 \rangle \right) + O(\lambda^3)$

tilibra

$\hookrightarrow \langle \psi_s | \psi_s \rangle = 1 + \lambda^2 \langle \psi_s^1 | \psi_s^1 \rangle + O(\lambda^3)$

$$= 1 + \lambda^2 \sum_{n \neq s} \frac{|\langle \psi_n^0 | V | \psi_s^0 \rangle|^2}{(E_s^0 - E_n^0)^2} \simeq 1 + O(\lambda^2) : \quad (9.1)$$

$: |\psi_s\rangle$ normalizado ordem λ^1 !

notar: $|\langle \psi_s^0 | \psi_s \rangle|^2 = Z_s$: probabilidade observação estado perturbado $|\psi_s\rangle$ em estado não-perturbado $|\psi_s^0\rangle$

Eq. (9.1) : $$Z_s \simeq 1 - \lambda^2 \sum_{n \neq s} \frac{|\langle \psi_n^0 | V | \psi_s^0 \rangle|^2}{(E_s^0 - E_n^0)^2} + O(\lambda^3) = \frac{\partial E_s}{\partial E_s^0} \quad (9.2)$$

Exercício: considerar Eq. (7.2) e verificar Eq. (9.2).

Obs. : $Z_s = \partial E_s / \partial E_s^0$: válido p/ $\forall$ ordem λ^n !

Obs. : o procedimento perturbativo discutido acima é denominado de teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger ; p/ uma formulação alternativa, denominada teoria de perturbação de Brillouin-Wigner, veja Cap. 11, G. Baym; nesse caso, verifica-se que :

$$|\psi_s\rangle = |\psi_s^0\rangle + \sum_{m \neq s} |\psi_m^0\rangle \frac{1}{E_s - E_m^0} \langle \psi_m^0 | \lambda V | \psi_s \rangle \quad (9.3)$$

(E_s: energia e estado perturbados !)

notar: solução iterativa da Eq. (9.2) → determinação expansão $|\psi_s\rangle$ em potências de λ !

tilibra

Ex. 1: estado fundamental átomo He,

considerar: sistema = núcleo (massa $m \to +\infty$), carga Ze

⊕ 2 elétrons;

hamiltoniano:

$$H = \underbrace{\frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2}}_{H_0} + \underbrace{\frac{e^2}{r_{12}}}_{\lambda V} \qquad (10.1)$$

onde $\vec{r}_i$: posição elétron i ; $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$

$\vec{p}_i$: momento " "

ideia: determinar perturbativamente energia do estado fundamental E_{GS}!

notar: H_0: sistema 2 elétrons independentes; temos que

índice partícula

$$H_0|\psi^0\rangle = E^0|\psi^0\rangle \quad ; \quad |\psi^0\rangle = |1S\rangle_1 |1S\rangle_2 |\psi_{singleto}\rangle$$

↑ autoestado átomo H

$$E^0 = 2Z^2(-E_H)$$

↑ energia G.S. átomo H

Lembrar: $\langle \vec{r}|1S\rangle = \psi_{n=1,\ell=0,m=0}(\vec{r}) = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-Zr/a_0}$ ($Z=1$ p/ átomo H)

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} : \text{raio de Bohr} \qquad (10.2)$$

$$\hookrightarrow \langle \vec{r}_1, \vec{r}_2|\psi^0\rangle = \psi^0(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{1}{\pi a^3} e^{-(r_1+r_2)/a} \quad ; \quad a = \frac{a_0}{Z}$$

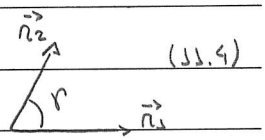
$$\text{Eq. (6.2)}: \quad E^{(1)} = \langle \psi^0|V|\psi^0\rangle = \int d^3r_1 d^3r_2 \, \psi^0(\vec{r}_1,\vec{r}_2)^* \frac{e^2}{r_{12}} \psi^0(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$$

$$= \frac{e^2}{\pi^2 a^6} \underbrace{\int d^3r_1 d^3r_2 \frac{e^{-2(r_1+r_2)/a}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}}_{(I)} = \frac{5}{4} Z E_H \qquad (10.3)$$

tilibra

· Detalhes integral (I), Eq. (10.3).

Lembrar identidade: $\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \sum_{l \geq 0} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} P_l(\cos\gamma)$ (11.4)



$$(I) = \sum_{l \geq 0} \int dr_1 dr_2 \, r_1^2 r_2^2 \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} e^{-2(r_1+r_2)/a} \underbrace{\int d\theta_1 d\varphi_1 \sin\theta_1 P_l(\cos\gamma)}_{\theta_1} +$$

$$(2\pi)\, 2\, \delta_{l,0}$$

$$+ \underbrace{\int d\theta_2 d\varphi_2 \sin\theta_2}_{4\pi}$$

$$= 16\pi^2 \int_0^\infty dr_1 \, r_1 e^{-2r_1/a} \left(\int_0^{r_1} dr_2 \, r_2^2 e^{-2r_2/a} + r_1 \int_{r_1}^\infty dr_2 \, r_2 e^{-2r_2/a} \right)$$

$$= 16\pi^2 \cdot \frac{5a^5}{2^7} = \frac{5}{2^3} \pi^2 a^5$$

$$\hookrightarrow E^{(1)} = \frac{e^2}{\pi^2 a^6} \cdot \frac{5}{2^3} \pi^2 a^5 = \frac{5}{8} \frac{e^2}{a}$$

como $a = \frac{a_0}{Z} = \frac{\hbar^2}{Zme^2}$

$$\hookrightarrow E^{(1)} = \frac{5}{4} Z \underbrace{\left(\frac{me^4}{2\hbar^2}\right)}_{E_H}$$

↳ $E_{GS} \simeq E^0 + \lambda E^{(1)} = -Z z^2 E_H + \frac{5}{4} Z E_H$: (11.1)

: energia G.S. átomo He em 1ª ordem de teoria de perturbação!

Obs.: p/ detalhes integral (1), veja pg. 10.1 !

↳

Ex. 2: efeito Stark quadrático,

considerar: átomo 1 e⁻ ⊕ campo elétrico $\vec{\mathcal{E}}$ uniforme;

$$H = H_0 + V = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} + e\vec{\mathcal{E}}\cdot\vec{r}\,, \quad e>0 \qquad (11.2)$$

onde H_0: hamiltoniano átomo

$V(\vec{r}) = -e\phi(\vec{r}) = +e\vec{\mathcal{E}}\cdot\vec{r}$, pois $\phi(\vec{r}) = -\vec{\mathcal{E}}\cdot\vec{r}$

$\underline{e}$ $e>0$

definição: $\vec{r}_{nm} = \langle \psi_n^0 | \vec{r} | \psi_m^0 \rangle$

Eq. (7.2): $E_n \simeq E_n^0 + e\vec{\mathcal{E}}\cdot\langle \psi_n^0 | \vec{r} | \psi_n^0 \rangle +$

$$+ \sum_{m\neq n} \frac{e^2\, \vec{\mathcal{E}}\cdot\langle \psi_n^0 | \vec{r} | \psi_m^0 \rangle\, \vec{\mathcal{E}}\cdot\langle \psi_m^0 | \vec{r} | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0}$$

↳ $E_n \simeq E_n^0 + e\vec{\mathcal{E}}\cdot\vec{r}_{nn} + e^2 \sum_{m\neq n} \frac{\vec{\mathcal{E}}\cdot\vec{r}_{nm}\,\vec{\mathcal{E}}\cdot\vec{r}_{mn}}{E_n^0 - E_m^0}$: (11.3)

: "shift" nível de energia E_n^0 (não-degenerado) devido campo elétrico (externo) $\vec{\mathcal{E}}$: <u>efeito Stark</u> !

Obs.: tratamento perturbativo ok pois

$|\vec{\mathcal{E}}| \sim 10^{11}$ V/m : campos elétricos internos átomo

$\underline{e}$ $\mathcal{E} >> \mathcal{E}_{ext}$!

↳ go to pg. 11.1

tilibra

Lembrar: operador paridade:

(p/ detalhes, veja pg. 242, Notas FI 001)

$\Pi |\psi_+\rangle = +|\psi_+\rangle$

: auto estados op. paridade Π (11.4)

$\Pi |\psi_-\rangle = -|\psi_-\rangle$

Se ops. A e B são tais que:

$\Pi A \Pi^\dagger = A$: op. A é par sob paridade

(11.5)

$\Pi B \Pi^\dagger = -B$: " B é ímpar " "

↳ p/ estados $|\phi\rangle$ e $|\psi\rangle$:

$\langle \phi | B | \psi \rangle = - \langle \phi | \Pi B \Pi^\dagger | \psi \rangle$ (11.6)

Se paridade $|\phi\rangle$ = paridade $|\psi\rangle$

↳ $\langle \phi | \Pi B \Pi^\dagger | \psi \rangle = - \langle \phi | B | \psi \rangle$ (11.7)

Eqs. (11.6) e (11.7) → $\langle \phi | B | \psi \rangle = 0$

↳ go to pg. 12

tilibra

se $[H_0, \Pi] = 0 \rightarrow \langle \vec{r} | \psi_n^0 \rangle = \psi_n^0(\vec{r})$ possui paridade definida
↑ operador paridade.

como $\Pi \vec{r} \Pi^\dagger = -\vec{r}$: op. $\vec{r}$ é um op. ímpar sob paridade

↳ $\vec{r}_{nn} = 0$ ou correção menor ordem ~ campo $\vec{\mathcal{E}}$:
: " 2ª ordem !

em particular, se $\vec{\mathcal{E}} \parallel \hat{z}$, Eq. (11.3) :

$$E_n \simeq E_n^0 + e^2 \mathcal{E}^2 \sum_{m \neq n} \frac{|Z_{nm}|^2}{E_n^0 - E_m^0} \quad : \text{efeito Stark quadrático} \qquad (12.1)$$

notar: a fim de determinar correção E_n ~ campo $\vec{\mathcal{E}}_{ext}$
é necessário calcular $Z_{m \neq n}$ na Eq. (12.1);
nesse caso, é possível utilizar o procedimento alternativo:

Eq. (4.1) : $(E_s^0 - H_0) |\psi_s^1\rangle = (V - E_s^{(1)}) |\psi_s^0\rangle$

hipótese : $\exists$ op. F_s tal que

$$(E_s^0 - H_0) F_s |\psi_s^0\rangle = (V - E_s^{(1)}) |\psi_s^0\rangle$$

$$\rightarrow [F_s, H_0] |\psi_0^s\rangle = (V - E_s^{(1)}) |\psi_s^0\rangle$$

$$(F_s H_0 - H_0 F_s) |\psi_s^0\rangle = [F_s, H_0] |\psi_s^0\rangle \qquad (12.2)$$

como $\langle \psi_s^1 | \psi_s^0 \rangle = 0$, podemos considerar

$$|\psi_s^1\rangle = Q_0 F_s |\psi_s^0\rangle \quad : \text{notar similaridade Eq. (6.3)} \qquad (12.3)$$

Eq. (7.1), $E_s^{(2)} = \langle \psi_s^0 | V | \psi_s^1 \rangle = \langle \psi_s^0 | V Q_0 F_s | \psi_s^0 \rangle$

$$= \langle \psi_s^0 | V (1 - P_0) F_s | \psi_s^0 \rangle$$

tilibra

↳ $E_s^{(2)} = \langle \psi_s^0 | V F_s | \psi_s^0 \rangle - \langle \psi_s^0 | V | \psi_s^0 \rangle \langle \psi_s^0 | V | \psi_s^0 \rangle$ (13.1)

notan: se F_s determinado via Eq. (12.2) $\xrightarrow{\text{Eq. (13.1)}}$ determinação $E_s^{(2)}$!

· considerar caso particular: nível 1S (estado fundamental) átomo H;

nesse caso: $|\psi_s^0\rangle = |n=1, \ell=0, m=0\rangle = |100\rangle$: estado paridade definida!

↳ $E_{s=0}^{(1)} = \langle 100 | V | 100 \rangle = e\mathcal{E} \langle 100 | z | 100 \rangle = 0$, i.e.

correção menor ordem ~ campo $\vec{\mathcal{E}}$: 2ª ordem!

Eq. (12.2): $[F_{s=0}, H_0] |100\rangle = (V - \underbrace{E_0^{(1)}}_{0}) |100\rangle = V|100\rangle$

↳ $[F_0, H_0] |100\rangle = e\mathcal{E} z |100\rangle$ (13.2)

como $H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r})$ ⊕ Eq. (13.2) -> $F_0 \propto \vec{r}$

↳ $[F_0, p^2] |100\rangle = 2me\mathcal{E} z |100\rangle$

como $\langle \vec{r} | [F_0, p^2] |100\rangle = 2me\mathcal{E} \langle \vec{r} | z | 100 \rangle$

$F_0(\vec{r}) (-\hbar^2 \nabla^2 \psi_{100}(\vec{r})) + \hbar^2 \nabla^2 (F_0(\vec{r}) \psi_{100}(\vec{r}))$

$= (\hbar^2 \nabla^2 F_0) \psi_{100}(\vec{r}) = 2me\mathcal{E} z \psi_{100}(\vec{r})$

↳ $\nabla^2 F_0(\vec{r}) = \frac{2me\mathcal{E}a}{\hbar^2} \frac{z}{a}$; a: raio de Bohr (13.3)

tilibra

solução (13.3) (verificar): $F_0(\vec{r}) = -\frac{e\mathcal{E}ma}{\hbar^2}\left(\frac{r}{2}+a\right)z$

$$\equiv f(r)\,z \qquad (13.4)$$

Eq. (13.1): $E_0^{(2)} = \langle 100|VF_0|100\rangle - \underbrace{\langle 100|V|100\rangle\langle 100|F_0|100\rangle}_{=0}$

$\hookrightarrow E_0^{(2)} = e\mathcal{E}\langle 100|f(r)z^2|100\rangle = e\mathcal{E}\,\frac{1}{3}\langle 100|f(r)r^2|100\rangle$

↑ pois estado $|100\rangle$ esfericamente simétrico

$$E_0^{(2)} = -\frac{e^2\mathcal{E}^2ma}{3\hbar^2}\left(\frac{1}{2}\langle 100|r^3|100\rangle + a\langle 100|r^2|100\rangle\right)$$

Lembrar: $\langle\vec{r}|100\rangle = \psi_{100}(\vec{r}) = R_{10}(r)Y_0^0(\theta,\varphi)$

onde: $R_{10}(r) = \frac{1}{a^{3/2}}\cdot 2\cdot e^{-r/a}$ e $Y_0^0(\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$

$\hookrightarrow \psi_{100}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}e^{-r/a} \qquad (13.5)$

Como $\langle 100 | r^n | 100 \rangle = \frac{1}{\pi a^3} \int d\Omega \int dr\, r^{n+2} e^{-2r/a} = \frac{a^n}{2^{n+1}} (n+2)!$

↳ $E_0^{(2)} = -\frac{e^2 \mathcal{E}^2 m a}{3\hbar^2} \cdot \frac{9a^3}{4} \cdot 3 = -\underbrace{\frac{e^2 m \cdot a}{\hbar^2}}_{1} \cdot \frac{9a^3 \mathcal{E}^2}{4}$

↳ $E_0 \simeq -\frac{e^2}{2a} - \frac{9}{4} a^3 \mathcal{E}^2$: efeito Stark quadrático (14.1)
estado fundamental átomo H.

Ex. 3: momento de dipolo elétrico,
considerar: átomo 1 elétron;
nível de energia E_n^0 : não-degenerado;

como: $\vec{p} = -e\vec{r}$: op. momento de dipolo elétrico

↳ $\vec{p}_0 = -e \langle \psi_n^0 | \vec{r} | \psi_n^0 \rangle = -e \int d^3r\, \vec{r}\, |\psi_n(\vec{r})|^2$ (14.2)

se $\vec{p}_0 \neq 0$ → estado $|\psi_n^0\rangle$ apresenta momento de dipolo elétrico permanente.

notar: $\vec{p}_0 \sim$ estados não-perturbados $|\psi_n^0\rangle$!

se $|\psi_n^0\rangle$: paridade definida → $\vec{p}_0 = 0$

se $\vec{p}_0 \neq 0$ → simetria inversão espacial "quebrada".

⊕ campo elétrico $\vec{\mathcal{E}}$ uniforme;
hamiltoniano sistema: Eq. (11.2);
ideia: determinar perturbativamente mom. de dipolo elétrico;

tilibra

Eq. (6.4): $|\psi_n\rangle \simeq |\psi_n^\circ\rangle + \lambda |\psi_n^1\rangle$

$$\simeq |\psi_n^\circ\rangle + \sum_{m\neq n} |\psi_m^\circ\rangle \frac{e\vec{\mathcal{E}}\cdot\vec{r}_{mn}}{E_n^\circ - E_m^\circ} + O(\mathcal{E}^2)$$

↳ $\vec{p} = -e\langle\psi_n|\vec{r}|\psi_n\rangle$

$$\simeq \underbrace{-e\langle\psi_n^\circ|\vec{r}|\psi_n^\circ\rangle}_{\vec{p}_0} - e^2\sum_{m\neq n}\left(\frac{\langle\psi_n^\circ|\vec{r}|\psi_m^\circ\rangle\,\vec{\mathcal{E}}\cdot\vec{r}_{mn}}{E_n^\circ - E_m^\circ} + \right.$$

$$\left. + \frac{\langle\psi_m^\circ|\vec{r}|\psi_n^\circ\rangle\,\vec{\mathcal{E}}\cdot\vec{r}_{nm}}{E_n^\circ - E_m^\circ}\right) + O(\mathcal{E}^2)$$

$$\simeq \vec{p}_0 \underbrace{- e^2\sum_{m\neq n}\frac{\vec{r}_{nm}(\vec{r}_{mn}\cdot\vec{\mathcal{E}}) + \vec{r}_{mn}(\vec{r}_{nm}\cdot\vec{\mathcal{E}})}{E_n^\circ - E_m^\circ}}_{\equiv \vec{p}_1\,:\ \text{mom. de dipolo elétrico induzido (pelo campo } \vec{\mathcal{E}})} \qquad (15.1)$$

considerar componente i:

$$p_{1,i} = \sum_j \underbrace{-e^2\sum_{m\neq n}\frac{r_{i,nm}r_{j,mn} + r_{i,mn}r_{j,nm}}{E_n^\circ - E_m^\circ}}_{\equiv \alpha_{ij}\,:\ \text{elemento do tensor (simétrico) de polarizabilidade } \overleftrightarrow{\alpha}} \mathcal{E}_j \qquad (15.2)$$

Dessa forma,

$$\vec{p} = \vec{p}_0 + \overleftrightarrow{\alpha}\cdot\vec{\mathcal{E}} + O(\mathcal{E}^2) \qquad (15.3)$$

notar: Eq. (15.3) pode ser escrita em termos tensor $\overleftrightarrow{\alpha}$:

$$\sum_{m\neq n}\frac{\vec{\mathcal{E}}\cdot\vec{r}_{nm}\,\vec{\mathcal{E}}\cdot\vec{r}_{mn}}{E_n^\circ - E_m^\circ} = \sum_{ij}\sum_{m\neq n}\frac{r_{i,nm}r_{j,mn}\mathcal{E}_i\mathcal{E}_j}{E_n^\circ - E_m^\circ} =$$

tilibra

$$= \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{m \neq n} \frac{\Omega_{i,nm}\Omega_{j,mn} + \Omega_{j,mn}\Omega_{i,nm}}{E_n^\circ - E_m^\circ} \varepsilon_i \varepsilon_j = -\frac{1}{2} \alpha_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j$$

$i \leftrightarrow j$

como e $\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{\Omega}_{nn} = -\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{p}_0$

↳ Eq. (11.3): $E_n \simeq E_n^\circ - \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{p}_0 - \frac{1}{2} \vec{\mathcal{E}} \cdot \overleftrightarrow{\alpha} \cdot \vec{\mathcal{E}} + O(\mathcal{E}^3)$ (16.1)

notar: tenson de polarizabilidade $\overleftrightarrow{\alpha}$: propriedade do sistema

pois α_{ij} : depende E_m° e $|\psi_m^\circ\rangle$

mas independe campo externo $\vec{\mathcal{E}}$!

notar Eq. (15.2): $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$: tenson de polarizabilidade :

" simétrico !

Ex. 4: Efeito Stark p/ um rotor rígido,

veja Sec. 16.7, Messiah p/ detalhes.

Obs.: nesse caso, é interessante utilizar a identidade:

$$\cos\theta\, Y_\ell^m = a_{\ell m} Y_{\ell+1}^m + a_{\ell-1,m} Y_{\ell-1}^m \quad ; \quad \ell \geq 1$$

onde $a_{\ell m} = \sqrt{\frac{(\ell - m + 1)(\ell + m + 1)}{(2\ell + 1)(2\ell + 3)}}$: Eq. (12.196), Arfken

caso (2) : nível de energia degenerado,

notar, e.g., Eq. (7.2) : se $E_s^\circ = E_n^\circ$ e $\langle \psi_s^\circ | V | \psi_n^\circ \rangle \neq 0$

↳ procedimento perturbativo discutido acima, em princípio, não pode ser utilizado;

hipótese : nível de energia E_s°, degenerescência $g_s > 1$;

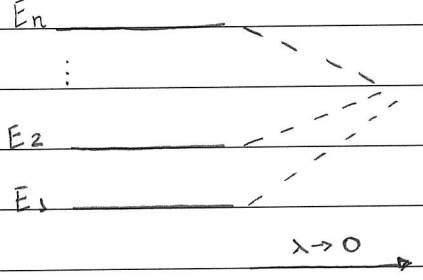
$|\psi_{s,i}^\circ\rangle$, $i = 1, 2, \ldots, g_s$ ∈ subespaço associado autovalor E_s°

considerar : conjunto de autovalores $E_1, E_2, \ldots, E_n$ de $H = H_0 + \lambda V$ tais que

$$E_1, E_2, \ldots, E_n \xrightarrow{\lambda \to 0} E_s^\circ \quad \text{: comparar c/ condição (2.3)} \qquad (17.1)$$

Eq. (17.1) ok pois nível E_s° é degenerado !

esquematicamente:



(17.2)

se g_i : degenerescência nível E_i

↳ $g_1 + g_2 + \ldots + g_n = g_s$ (17.3)

verifica-se que é possível utilizar procedimento perturbativo discutido p/ caso (1) e determinar as correções de menor ordem p/ E_s° devido à perturbação V !

tilibra

considerar: um autovalor $E \in \{E_1, E_2, \ldots, E_n\}$ e o autoestado $|\psi\rangle$ associado ao autovalor E;

temos que $|\psi\rangle \xrightarrow{\lambda \to 0} |\psi_s^0\rangle \in$ subespaço $\sim E_s^0$,

i.e. $|\psi_s^0\rangle = \sum_{i=1}^{g_s} |\psi_{s,i}^0\rangle\langle\psi_{s,i}^0|\psi_s^0\rangle$ e $P_0|\psi_s^0\rangle = |\psi_s^0\rangle$

hipótese: expansões (3.1) ok p/ E e $|\psi\rangle$;

condições (4.2) ok.

nesse caso, projetor (5.3) assume a forma:

$$Q_0 = 1 - P_0 = 1 - \sum_{i=1}^{g_s} |\psi_{s,i}^0\rangle\langle\psi_{s,i}^0| \qquad (18.1)$$

↑ projetor $\sim$ subespaço do autovalor E_s^0

Eq. (4.1), cuidado notação!

λ^0: $(H_0 - E_s^0)|\psi_s^0\rangle = 0$ → conexão ordem zero p/ $|\psi\rangle$ $\in$ subespaço autovalor E_s^0

λ^1: $(H_0 - E_s^0)|\psi_s^1\rangle + (V - E_s^{(1)})|\psi_s^0\rangle = 0$: (*)

↳ P_0(*): $P_0(H_0 - E_s^0)|\psi_s^1\rangle + P_0(V - E_s^{(1)})|\psi_s^0\rangle = 0$ (18.2)

($P_0(H_0 - E_s^0)|\psi_s^1\rangle = 0$)

Q_0(*): $(1 - P_0)(H_0 - E_s^0)|\psi_s^1\rangle + Q_0(V - E_s^{(1)})|\psi_s^0\rangle = 0$

$(H_0 - E_s^0)|\psi_s^1\rangle + Q_0 V|\psi_s^0\rangle = 0$ (**)

$Q_0 \frac{1}{E_s^0 - H_0}$ (**): $-Q_0|\psi_s^1\rangle + Q_0 \frac{1}{E_s^0 - H_0} Q_0 V|\psi_s^0\rangle = 0$

↳ $Q_0 |\psi_s^\circ\rangle = Q_0 \frac{1}{E_s^\circ - H_0} Q_0 V |\psi_s^\circ\rangle$ (19.1)

notar Eq. (18.2): problema de autovalores no subespaço do autovalor E_s°;

em detalhes,

$$P_0 V |\psi_s^\circ\rangle = P_0 V P_0 P_0 |\psi_s^\circ\rangle = P_0 V P_0 |\psi_s^\circ\rangle = E_s^{(1)} P_0 |\psi_s^\circ\rangle = E_s^{(1)} |\psi_s^\circ\rangle$$

$$\xrightarrow{\text{Eq. (18.1)}} \quad \sum_{ij} |\psi_{s,k}^\circ\rangle \langle \psi_{s,k}^\circ | V | \psi_{s,j}^\circ \rangle \langle \psi_{s,j}^\circ | \psi_s^\circ \rangle = E_s^{(1)} |\psi_s^\circ\rangle$$

$$\langle \psi_{s,i}^\circ | : \quad \sum_j \langle \psi_{s,i}^\circ | V | \psi_{s,j}^\circ \rangle \langle \psi_{s,j}^\circ | \psi_s^\circ \rangle = E_s^{(1)} \langle \psi_{s,i} | \psi_s^\circ \rangle \quad (19.2)$$

notar Eq. (19.2):

- autovalores: correções em primeira ordem $E_s^{(1)}$ p/ nível de energia E_s° ~ perturbação V ou conjunto de autovalores $E_1, E_2, \ldots, E_n$ do hamiltoniano $H = H_0 + \lambda V$ determinados em primeira ordem;

- autovetores: autovetores $|\alpha\rangle$, em ordem zero, associados aos autovalores $E_1, E_2, \ldots, E_n$.

Resumo: determinação das correções em primeira ordem p/ nível de energia (degenerado) E_s° ~ diagonalização matriz $g_s \times g_s$ da perturbação V restrita ao subespaço do autovalor E_s°!

Obs.: perturbação V pode remover integralmente ou parcialmente a degenerescência do nível de energia E_s° ~ hamiltoniano H_0.

tilibra

considerar: $E_\alpha \in \{E_1, E_2, \ldots, E_n\}$: nível de energia (perturbado) não-degenerado;

temos que:

· $|\psi_\alpha\rangle = |\psi_\alpha^0\rangle$: autoestado associado E_α, ordem zero;

· $|\psi_\alpha\rangle = |\psi_\alpha^0\rangle + \lambda|\psi_s^1\rangle = |\psi_\alpha^0\rangle + \lambda\underbrace{(P_0 + Q_0)}_{\mathbb{1}}|\psi_s^1\rangle$

$= |\psi_\alpha^0\rangle + P_0\lambda|\psi_s^1\rangle + Q_0\lambda|\psi_s^1\rangle$

$= |\psi_\alpha^0\rangle + P_0\lambda|\psi_s^1\rangle + Q_0\,\mathbb{1}\,\frac{Q_0(\lambda V)|\psi_s^0\rangle}{E_s^0 - H_0}$: (20.1)

(*) determinado a posteriori (análise ordem superior, veja pg. 20.1 p/ correção 2ª ordem)

: autoestado associado E_α, 1ª ordem

Obs.: procedimento discutido acima: abordagem elementar p/ teoria de perturbação p/ nível de energia degenerado; procedimento sistemático será discutido posteriormente.

· comentários sobre simetria,

considerar op. A, e.g., gerador de uma operação de simetria, tal que

$$[H_0, A] = [H, A] = 0 \rightarrow [V, A] = 0 \qquad (20.2)$$

↳ (i) perturbação V não altera uma certa simetria de H_0 associada ao gerador A.

↳ degenerescência E_n^0 parcialmente removidas.

Ex.: átomo de 1 e⁻ ⊕ campos externos $\vec{\mathcal{E}}$ ou $\vec{B} \parallel \hat{z}$;

H_0 : simetria de rotação;

V : " " " w.r.t. eixo $\hat{z}$

↳ $[H_0, L_z] = [H, L_z] = [V, L_z] = 0$

tilibra

↳ (ii) Eq. (20.2): condição que auxilia a escolha estados não-perturbados: autoestados de H_0 e H podem ser escolhidos como autoestados gerados A

↳ diagonalização parcial da matriz $g_s \times g_s$ da perturbação V!

em detalhes,

Se $A|n\rangle = a_n|n\rangle$; espectro não-degenerado

| Eq. (20.2) $\rightarrow$ $\langle n'|AV|n\rangle - \langle n'|VA|n\rangle = 0$

$$a_{n'}\langle n'|V|n\rangle - a_n\langle n'|V|n\rangle = 0$$

$$(a_{n'} - a_n)\langle n'|V|n\rangle = 0 \qquad (21.1)$$

↳ $\langle n'|V|n\rangle = 0$ se $n' \neq n$: regra de seleção

· sobre a correção de 2ª ordem p/ autoenergia.

após a determinação de $E_s^{(1)}$, podemos escrever:

$|\psi_{s,\alpha}^0\rangle = \sum_{i=1}^{g_s} |\psi_{s,i}^0\rangle\langle\psi_{s,i}^0|\psi_{s,\alpha}^0\rangle$: autoestados ordem zero

associados ao autovalor

$$E_{s,\alpha} = E_s^0 + E_{s,\alpha}^{(1)} = E_s^0 + \langle\psi_{s,\alpha}^0|V|\psi_{s,\alpha}^0\rangle \quad ; \quad \alpha = 1, 2, \ldots, g_s \tag{20.3}$$

Obs.: notar diferença entre índices i e α!

Dessa forma, podemos reescrever Eq. (4.1) como

$$\lambda^0: \quad (H_0 - E_s^0)|\psi_{s,\alpha}^0\rangle = 0$$

$$\lambda^1: \quad (H_0 - E_s^0)|\psi_{s,\alpha}^1\rangle + (V - E_{s,\alpha}^{(1)})|\psi_{s,\alpha}^0\rangle = 0 \tag{20.4}$$

$$\lambda^2: \quad (H_0 - E_s^0)|\psi_{s,\alpha}^2\rangle + (V - E_{s,\alpha}^{(1)})|\psi_{s,\alpha}^1\rangle - E_{s,\alpha}^{(2)}|\psi_{s,\alpha}^0\rangle = 0$$

e condição (4.2): $\langle\psi_{s,\alpha}^0|\psi_{s,\alpha}^k\rangle = 0, \quad k \geq 1$;

além disso, o projetor P_0 assume a forma

$$P_0 = \sum_{\alpha=1}^{g_s} |\psi_{s,\alpha}^0\rangle\langle\psi_{s,\alpha}^0| \tag{20.5}$$

hipótese: autovalor $E_{s,\alpha}$: não-degenerado;

$\hookrightarrow \langle\psi_{s,\alpha}^0|H_0 - E_s^0|\psi_{s,\alpha}^2\rangle + \langle\psi_{s,\alpha}^0|V - E_{s,\alpha}^{(1)}|\psi_{s,\alpha}^1\rangle - E_{s,\alpha}^{(2)}\langle\psi_{s,\alpha}^0|\psi_{s,\alpha}^0\rangle = 0$

$\langle\psi_{s,\alpha}^0|E_s^0$ — 1

tilibra

↳ $E^{(2)}_{s,\alpha} = \langle \psi^0_{s,\alpha} | V | \psi^1_{s,\alpha} \rangle - E^{(1)}_{s,\alpha} \langle \psi^0_{s,\alpha} | \psi^1_{s,\alpha} \rangle$

$V = P_0 + Q_0$

$= \underbrace{\langle \psi^0_{s,\alpha} | V | \psi^0_{s,\alpha} \rangle \langle \psi^0_{s,\alpha} | \psi^1_{s,\alpha} \rangle}_{E^{(1)}_{s,\alpha}} + \underbrace{\sum_{\beta \neq \alpha} \langle \psi^0_{s,\alpha} | V | \psi^0_{s,\beta} \rangle \langle \psi_{s,\beta} | \psi^1_{s,\alpha} \rangle}_{0}$

$+ \underbrace{\langle \psi^0_{s,\alpha} | V Q_0 | \psi^1_{s,\alpha} \rangle}_{\text{Eq. (19.1)} \rightarrow} - E^{(1)}_{s,\alpha} \langle \psi^0_{s,\alpha} | \psi^1_{s,\alpha} \rangle$

$= Q_0 \frac{1}{E^0_s - H_0} Q_0 V | \psi^0_{s,\alpha} \rangle$

↳ $E^{(2)}_{s,\alpha} = \langle \psi^0_{s,\alpha} | V Q_0 \frac{1}{E^0_s - H_0} Q_0 V | \psi^0_{s,\alpha} \rangle$: correcção 2ª ordem (20.6)

: comparar Eq. (7.1)

• sobre a correcção de 1ª ordem p/ autovalor,

hipótese : autovalor $E_{s,\alpha}$: <u>não-degenerado</u>

$| \psi^1_{s,\alpha} \rangle = (P_0 + Q_0) | \psi^1_{s,\alpha} \rangle = \underbrace{\sum_{\beta \neq \alpha} | \psi^0_{s,\beta} \rangle \langle \psi^0_{s,\beta} | \psi^1_{s,\alpha} \rangle}_{\text{condição (4.1)}} + Q_0 | \psi^1_{s,\alpha} \rangle$ (20.7)

$P_0 | \psi^1_{s,\alpha} \rangle$: veja Eq. (20.5)

notar: $\langle \psi^0_{s,\beta} |$ Eq. (20.4) ; $\beta \neq \alpha$

$\underbrace{\langle \psi^0_{s,\beta} | H_0 - E^0_s | \psi^2_{s,\beta} \rangle}_{\langle \psi^0_{s,\beta} | E^0_s} + \langle \psi^0_{s,\beta} | V - E^{(1)}_{s,\alpha} | \psi^1_{s,\alpha} \rangle - \underbrace{E^{(2)}_{s,\alpha} \langle \psi^0_{s,\beta} | \psi^0_{s,\alpha} \rangle}_{=0} = 0$

$= 0$

↳ $E^{(1)}_{s,\alpha} \langle \psi^0_{s,\beta} | \psi^1_{s,\alpha} \rangle = \langle \psi^0_{s,\beta} | V | \psi^1_{s,\alpha} \rangle$

$\uparrow$ $1 = P_0 + Q_0$

$= \underbrace{\langle \psi^0_{s,\beta} | V | \psi^0_{s,\beta} \rangle}_{E^0_{s,\beta}} \underbrace{\langle \psi^0_{s,\beta} | \psi^1_{s,\alpha} \rangle}_{} + \sum_{r \neq \beta} \underbrace{\langle \psi^0_{s,\beta} | V | \psi^0_{s,r} \rangle}_{=0} \langle \psi^0_{s,r} | \psi^1_{s,\alpha} \rangle$

$+ \langle \psi^0_{s,\beta} | V Q_0 | \psi^1_{s,\alpha} \rangle$

⊕ Eq. (19.1)

↳ $\langle \psi^0_{s,\beta} | \psi^1_{s,\alpha} \rangle = \frac{1}{E^0_{s,\alpha} - E^0_{s,\beta}} \langle \psi^0_{s,\beta} | V Q_0 \frac{1}{E^0_s - H_0} Q_0 V | \psi^0_{s,\alpha} \rangle$ (20.8)

notar: Eqs. (19.1) ⊕ (20.7) ⊕ (20.8):

↳ $|\psi^1_{s,\alpha}\rangle$ determinado p/ $E_{s,\alpha}$: não-degenerado!

notar: como $E^0_{s,\alpha} - E^0_{s,\beta}$ $O(V^1)$

↳ Eq. (20.8): $O\left(\frac{V^2}{V^1}\right) = O(V^1)$!

tilibra

Ex. 1 : Efeito Stark linear.

considerar: átomo 1 elétron ⊕ campo elétrico $\vec{\mathcal{E}}$ uniforme.

$\vec{\mathcal{E}} \parallel \hat{z}$;

temos que:

$$H = \underbrace{\frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}}_{H_0} + \underbrace{e\mathcal{E}z}_{V} \qquad (21.2)$$

em particular, p/ átomo H ($Z=1$):

· nível 1S (estado fundamental):

$E_0^{(1)} = \langle 100|V|100\rangle = e\mathcal{E}\langle 100|z|100\rangle = 0$: veja pg. 13

· nível $n=2$: nível de energia degenerado;

em princípio, correções em 1ª ordem devido perturbação V;

p/ $E_{n=2}^{0}$ ~ diagonalização matriz 4×4 da " :

$$V = \begin{vmatrix} \langle 200|V|200\rangle & \langle 200|V|21,-1\rangle & \langle 200|V|210\rangle & \langle 200|V|211\rangle \\ \langle 21,-1|V|200\rangle & \langle 21,-1|V|21,-1\rangle & \langle 21,-1|V|210\rangle & \langle 21,-1|V|211\rangle \\ \langle 210|V|200\rangle & \langle 210|V|21,-1\rangle & \langle 210|V|210\rangle & \langle 210|V|211\rangle \\ \langle 211|V|200\rangle & \langle 211|V|21,-1\rangle & \langle 211|V|210\rangle & \langle 211|V|211\rangle \end{vmatrix}$$

notar: estado $|200\rangle$: par sob paridade

" $|210\rangle$: ímpar " "

Lembrar: $\hat{\Pi}|\ell m\rangle = (-1)^{\ell}|\ell m\rangle$

como z é ímpar sob paridade

↳ $\langle 200|z|200\rangle = \langle 21m|z|21m\rangle = 0$

tilibra

Lembrar teorema de Wigner-Eckart (veja Sec. 17.7, Merzbacher).

$$\langle \alpha' j' m' | T^{(k)}_q | \alpha j m \rangle = \langle \alpha' j' \| T^{(k)} \| \alpha j \rangle \langle j k m q | j k j' m' \rangle \qquad (22.1)$$

coef. de Clebsch-Gordan

p/ op. vetorial ($k=1$), temos as regras de seleção:

$$\Delta j = j' - j = 0, \pm 1 \quad (j' = j \text{ excluído})$$

$$q = \Delta m = m' - m = 0, \pm 1;$$

em particular, p/ $T^{(k=1)}_{q=0} = z \rightarrow \Delta m = 0$

↳ elemento de matriz não nulo: $\langle 200 | z | 210 \rangle$!

em resumo: campo elétrico $\vec{\mathcal{E}}$ (perturbação) → acoplamento apenas entre estados $|200\rangle$ e $|210\rangle$, i.e., conexões perturbativas em 1ª ordem

~ diagonalização matriz 2×2.

Eq. (19.2):

$$\begin{vmatrix} -E_2^{(1)} & e\mathcal{E}\langle 200|z|210\rangle \\ e\mathcal{E}\langle 210|z|200\rangle & -E_2^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

↳ $E_2^{(1)} = \pm e\mathcal{E}\,|\langle 210|z|200\rangle| = \pm 3e\mathcal{E}a \equiv E_\pm$: (22.2)

raio de Bohr!

: campo $\vec{\mathcal{E}}$ remove degenerescência níveis $n=2$ c/ $m=0$;

conexões $O(\mathcal{E}^1)$: efeito Stark linear.

autovetores (verificar):

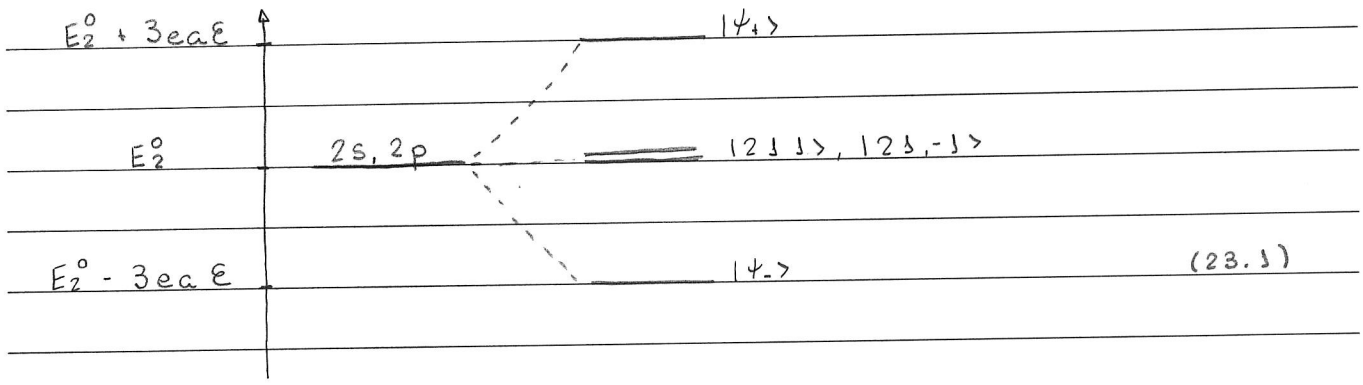
$$E_+ = +3e\mathcal{E}a \sim |\psi_+\rangle = 1/\sqrt{2}\,(|200\rangle - |210\rangle)$$

(22.2)

$$E_- = -3e\mathcal{E}a \sim |\psi_-\rangle = 1/\sqrt{2}\,(|200\rangle + |210\rangle)$$

em resumo (esquematicamente):

tilibra



(23.1)

· detalhes, elemento de matriz em (22.2):

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

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

↳ $\langle 200|z|210\rangle = \langle 200|r\cos\theta|210\rangle =$

$= \int d^3r\, r\cos\theta\, \psi^*_{200}(\vec{r})\,\psi_{210}(\vec{r})$

$= \frac{1}{4\pi}\left(\frac{1}{2a}\right)^3\frac{1}{a}\int r^2\sin\theta\, dr d\theta d\varphi\, r^2\left(2-\frac{r}{a}\right)e^{-r/a}\cos^2\theta = -3a$

Ex.2: Interação spin-órbita,

considerar: átomo 1 electrão ⊕ interação spin-órbita (SO);

hamiltoniano:

$$H = \underbrace{\frac{p^2}{2m} + V(r)}_{H_0} + \underbrace{\frac{2}{\hbar}W(r)\vec{L}\cdot\vec{S}}_{V}, \qquad (23.2)$$

onde $V(r)$: potencial central;

$$W(r) = \frac{\hbar}{4m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr} \quad \text{(veja abaixo)}$$

ideia: determinar correcções em 1ª ordem teoria de perturbação devido interação spin-órbita p/ níveis E_n^0 átomo H.

tilibra

Lembrar: $E_n = -\frac{Z^2 e^2}{2an^2}$, $n = 1, 2, \ldots$: níveis de energia átomo H,

e $|n\ell m\sigma\rangle = |n\ell m\rangle |\sigma\rangle$: auto-estados : estados não perturbados;

$\sigma = \pm$

em princípio, p/ n fixo, é necessário determinar:

$$\langle n\ell' m'\sigma' | V | n\ell m\sigma\rangle ;$$

entretanto,

como $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \rightarrow J^2 = (\vec{L} + \vec{S})^2 = L^2 + S^2 + 2\vec{L}\cdot\vec{S}$

$$\hookrightarrow \vec{L}\cdot\vec{S} = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2) ; \qquad (24.1)$$

dessa forma, $[H, J^2] = [H, J_z] = [V, J^2] = [V, J_z] = 0$, i.e.,

é interessante considerar como estados não perturbados os autoestados de J^2 e J_z : $|n\ell s = 1/2\, j m\rangle$!

como $J^2 |n\ell\, 1/2\, j m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |n\ell\, 1/2\, j m\rangle$,

$L^2 |n\ell\, 1/2\, j m\rangle = \ell(\ell+1)\hbar^2 |n\ell\, 1/2\, j m\rangle$, (24.2)

$S^2 |n\ell\, 1/2\, j m\rangle = 3/4\, \hbar^2 |n\ell\, 1/2\, j m\rangle$,

tilibra

temos que,

$$\langle n\, \ell'\, 1/2\, j\, m' | V | n\, \ell\, 1/2\, j\, m \rangle =$$

$$= \frac{2}{\hbar} \cdot \frac{1}{2} \langle n\, \ell'\, 1/2\, j\, m' | W(r)\,(J^2 - L^2 - S^2) | n\, \ell\, 1/2\, j\, m \rangle$$

β $\qquad$ α

$$\hat{I} = \int d^3r\, |\vec{r}\rangle\langle\vec{r}|$$

$$\hbar^2 \left(j(j+1) - \ell(\ell+1) - 3/4 \right) | n\, \ell\, 1/2\, j\, m \rangle$$

$$= \hbar \left(j(j+1) - \ell(\ell+1) - 3/4 \right) \int d^3r\, \psi^*_\beta(\vec{r})\, W(r)\, \psi_\alpha(\vec{r})$$

$$= \hbar \left(j(j+1) - \ell(\ell+1) - 3/4 \right) \delta_{\ell\ell'} \delta_{jj'} \delta_{mm'} \int d^3r\, |\psi_\alpha(\vec{r})|^2\, W(r) \qquad (24.3)$$

pois $W(r)$: "potencial central"

onde α indica conjunto de números quânticos $n, \ell, 1/2, j, m$!

notar: perturbação V é diagonal na base $|n\, \ell\, 1/2\, j\, m\rangle$:
: exemplo discussão sobre simetrias pg. 20 !

tilibra

· p/ $S = 1/2$, temos que $j = \ell + 1/2$ e $j = \ell - 1/2$;

↳ $$j(j+1) - \ell(\ell+1) - 3/4 = \begin{cases} \ell, & j = \ell + 1/2 \\ -(\ell+1), & j = \ell - 1/2 \end{cases} \qquad (25.1)$$

· como $\langle \vec{r} | n \ell m \rangle = R_{n\ell}(r)\, Y_\ell^m(\theta, \varphi)$,

temos que $\langle \vec{r} | n \ell\, 1/2\, j\, m \rangle = R_{n\ell}(r)\, F_{\ell j m}(\theta, \varphi)$

↳ $$\int d^3r\, |\psi_\alpha(\vec{r})|^2 W(r) = \int_0^\infty dr\, r^2 |R_{n\ell}(r)|^2 W(r) \equiv \mathfrak{Z}_{n\ell} \qquad (25.2)$$

Dessa forma,

$$E_n^{(1)} = \langle n \ell\, 1/2\, j\, m | V | n \ell\, 1/2\, j\, m \rangle = \begin{cases} \mathfrak{Z}_{n\ell}\, \ell\hbar, & j = \ell + 1/2 \\ -\mathfrak{Z}_{n\ell}(\ell+1)\hbar, & j = \ell - 1/2 \end{cases} \qquad (25.3)$$

Eq. (25.3) : correções de estrutura fina níveis de energia E_n.

Obs. 1 : interação spin-órbita ~ acoplamento entre momento magnético intrínseco $\vec{\mu}$ do elétron e campo elétrico $\vec{E}$ devido núcleo atômico;

como $\vec{\mu} = -\frac{e}{mc}\vec{S}$

e transformação campos $\vec{E}$ e $\vec{B}$:

$$\vec{E}' = r\left(\vec{E} + \vec{\beta} \times \vec{B}\right) - \frac{r^2}{r+1}\vec{\beta}(\vec{\beta}\cdot\vec{E}) \quad ; \quad \vec{\beta} = \vec{v}/c$$

$$\vec{B}' = r\left(\vec{B} - \vec{\beta} \times \vec{E}\right) - \frac{r^2}{r+1}\vec{\beta}(\vec{\beta}\cdot\vec{B})$$

↳ $\vec{B}' = -\frac{1}{c}\vec{v} \times \vec{E}$: campo magnético no REF. do elétron (limite não-relativístico)

↑ campo $\vec{E}$ ~ núcleo atômico

↳ $H_{so} = -\vec{\mu}\cdot\vec{B}' = \frac{1}{c}\vec{\mu}\cdot(\vec{v}\times\vec{E}) = \frac{1}{c}\frac{(-e)}{mc}\vec{S}\cdot(\vec{v}\times(-\vec{\nabla}\phi))$

verifica-se que (veja Sec. 38.6, Merzbacher)

$$H_{so} = \frac{2}{\hbar}\cdot\underbrace{\frac{\hbar}{2}\frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}}_{W(r)}\vec{L}\cdot\vec{S}$$

Obs. 2: estimativa conneções de estnutuna fina.

p/ $V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \rightarrow \frac{dV}{dr} = \frac{Ze^2}{r^2} \rightarrow W(r) > 0 \rightarrow \Im_{ne} > 0$

Eq. (25.2): $\Im_{ne} = \frac{\hbar}{4m^2c^2}\cdot Ze^2\underbrace{\int dr\, r^2 |R_{ne}(r)|^2 \frac{1}{r^3}}_{\langle 1/r^3\rangle \approx (Z/na)^3 = \left(\frac{Ze^2m}{\hbar n}\right)^3}$

pois $R_{ne}(r) \sim e^{-Zr/na}$

↳ $\hbar\,\Im_{ne} \simeq \frac{1}{2}\frac{Z^2}{n}\underbrace{\left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2}_{\alpha^2}\underbrace{\left(\frac{Z^2me^4}{2\hbar^2n^2}\right)}_{|E_n^\circ|} : O(\alpha^4)$

Lembnan: $E_n^\circ = -\frac{1}{2}\left(\frac{Z\alpha}{n}\right)^2 mc^2 : O(\alpha^2)$

onde $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$: cte de estnutuna fina (26.1)

↳ $\frac{E_{n,j=\ell+1/2}^{(1)} - E_{n,j=\ell-1/2}^{(1)}}{|E_n^\circ|} = \frac{\ell+(\ell+1)}{|E_n^\circ|}\cdot\frac{1}{2}\frac{(Z\alpha)^2}{n}|E_n^\circ| : O(\alpha^2)$:

: ΔE entne níveis de energia (n-fixo) devido efeitos spin-órbita!

Obs.: p/ detalhes determinação $\Im_{ne}$, veja Cap. 12, Cohen.

tilibra

Obs. 3: solução eq. de Dirac p/ elétron sob potencial coulombiano:

$$E_{n,j} = mc^2 \left(1 + (Z\alpha)^2 \left(n - (j+1/2) + \left((j+1/2)^2 - (Z\alpha)^2 \right)^{1/2} \right)^{-2} \right)^{-1/2} \quad (26.1)$$

: notar: energia em termos: número quântico principal n e momento angular total j!

em particular, no limite não-relativístico, temos que:

$$E_{n,j} \approx mc^2 \left(1 - \frac{(Z\alpha)^2}{2n^2} - \frac{(Z\alpha)^4}{2n^3} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) + O(\alpha^6) \right) \quad (26.2)$$

Ex.: nível de energia 2p átomo H.

Como $V(r) = -e^2/r \rightarrow \frac{dV}{dr} = \frac{e^2}{r^2}$

↳ Eq. (23.2): $W(r) = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} = \frac{\hbar e^2}{4m^2c^2} \frac{1}{r^3}$

↳ Eq. (25.2): $\mathcal{F}_{ne} = \int_0^\infty dr\, r^2 |R_{ne}(r)|^2 \cdot \frac{\hbar e^2}{4m^2c^2} \frac{1}{r^3}$

$$= \frac{\hbar e^2}{4m^2c^2} \underbrace{\int_0^\infty dr \frac{1}{r} |R_{ne}(r)|^2}_{\langle r^{-3} \rangle_{ne}} \quad (26.3)$$

tilibra

como $R_{21}(r) = \left(\frac{1}{2a}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \frac{r}{a} e^{-r/2a}$,

verifica-se que (veja Sec. B.12, Cohen):

$$\langle r^{-3} \rangle_{21} = \frac{1}{24 a^3} \quad ; \quad a = \frac{\hbar^2}{me^2} : \text{raio de Bohr}$$

$$\hookrightarrow \zeta_{21} = \frac{\hbar e^2}{4m^2c^2} \cdot \frac{1}{24} \cdot \left(\frac{me^2}{\hbar^2}\right)^3 = \frac{1}{4 \cdot 24} \cdot \frac{1}{\hbar} \left(\frac{e^4}{\hbar^4 c^4}\right) mc^2$$

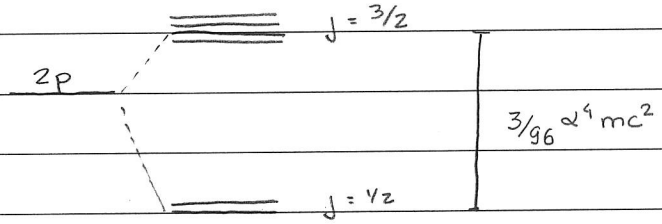
$$= \frac{1}{96\hbar} \alpha^4 mc^2$$

tilibra

$\hookrightarrow E^{(1)}_{2p} = \begin{cases} \frac{1}{96}\alpha^4 mc^2, & j = l + 1/2 = 3/2 \quad : g = 2\cdot 3/2 + 1 = 4 \\ \frac{-1}{48}\alpha^4 mc^2, & j = l - 1/2 = 1/2 \quad : g = 2\cdot 1/2 + 1 = 2 \end{cases}$

nível 2p: degenerescência $g = (2\ell+1)\cdot(2s+1) = 6$

esquematicamente:



Exercício: determinar correções devido à interação spin-órbita p/ os níveis de energia 3p e 3d átomo H.

Ex. 3: efeito Zeeman,

considerar: átomo 1 e⁻ + campo magnético externo $\vec{B}$;

hamiltoniano:

$$H = \underbrace{\frac{p^2}{2m} + V(r)}_{H_0} + \underbrace{(-1)\vec{\mu}\cdot\vec{B}}_{V} \qquad (27.1)$$

onde $V(r)$: potencial central

$\vec{\mu} = \frac{-e}{2mc}(g_L\vec{L} + g_s\vec{S})$: momento magnético eletrônico

$(g_L = 1 \text{ e } g_s \simeq 2)$

Obs.: termo diamagnético $O(B^2)$ não considerado no hamiltoniano (27.1).

tilibra

hipótese: $\vec{B} = B\hat{z}$; "B pequeno";

↳ $V = + \frac{eB}{2mc}(L_z + 2S_z)$ $(e>0)$ (28.1)

ideia: determinar correções em 1ª ordem de teoria de perturbação devido campo magnético externo B p/ níveis de energia E_n^0.

notar: $[H_0, J^2] = [H_0, J_z] = [V, J_z] = 0$ mas $[V, J^2] \neq 0$. (28.2)

onde $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$: comparar c/ Ex. 2!

em princípio, é possível considerar os estados não-perturbados $|n\ell m\sigma\rangle$; entretanto, vamos considerar estados não-perturbados, autoestados de J^2 e J_z: $|n\ell s j m\rangle$ ~ ideia: complementar resultados Ex. 2!

Eq. (28.1) pode ser escrita como

$V = \frac{eB}{2mc}(J_z + S_z)$, pois $J_z = L_z + S_z$

como $\langle \alpha \ell s j' m' | S_z | \alpha \ell s j m\rangle \neq 0$, pois

$$\langle j'm'|S_z|jm\rangle = \sum_{m_\ell m_s} \underbrace{\langle j'm'|S_z|m_\ell m_s\rangle}_{\hbar m_s |m_\ell m_s\rangle} \underbrace{\langle m_\ell m_s|jm\rangle}_{\text{coef. C.-G.} \to \delta_{m_\ell + m_s, m}}$$

$$= \sum_{m_s} \hbar m_s \underbrace{\langle j'm'|m-m_s, m_s\rangle}_{\delta_{m', m-m_s+m_s} \to m'=m} \langle m-m_s, m_s|jm\rangle \quad (28.3)$$

↳ V acopla estados não perturbados c/ $j' \neq j$ e $m' = m$!
$j' = j$

notar: m: "good quantum number"!

tilibra

* vamos seguir Sec. 16.12, Messiah (e.g. considerar "B pequeno" w.r.t. conexões de estrutura fina) e não vamos considerar o acoplamento entre estados c/ $J' \neq J$;
p/ um tratamento completo, veja Sec. 18.6, Merzbacher.

nesse caso, é necessário calcular:

$\langle \alpha\, l\, s\, j\, m | L_z + 2S_z | \alpha\, l\, j\, m \rangle$, pois m: good quantum number

considerando o teorema de Wigner-Eckart (22.1), podemos escrever:

$$\langle \alpha\, j\, m | \vec{L} + 2\vec{S} | \alpha\, j\, m' \rangle = g \langle \alpha\, j\, m | \vec{J} | \alpha\, j\, m' \rangle \qquad (29.1)$$

onde g: fator de Landé = razão entre elementos de matriz reduzido!

↳ $\langle \alpha\, j\, m | L_z + 2S_z | \alpha\, j\, m' \rangle = g \langle \alpha\, j\, m | J_z | \alpha\, j\, m' \rangle = g \hbar m \delta_{m,m'}$

temos que,

$$\langle \alpha\, l\, s\, j\, m | V | \alpha\, l\, s\, j\, m \rangle = \frac{eB}{2m_e c} \hbar m g = g \mu_B B m \qquad (29.1)$$

onde $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$: magneton de Bohr

↑ massa elétron.

↳ $E_n = E_n^\circ + \lambda E_n^{(1)} = E_n^\circ + g \mu_B B m$; $-j \leq m \leq j$:

: campo magnético B remove a degenerescência nível de energia E_n° (j-fixo): efeito Zeeman

Obs.: vamos determinar o fator de Landé g.

considerar o valor esperado

$$\langle \alpha j m | \vec{J} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S}) | \alpha j m \rangle$$

como $\vec{J} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S}) = \vec{J} \cdot \left((\vec{J} - \vec{S}) + 2\vec{S} \right) = J^2 + \vec{J} \cdot \vec{S} = J^2 + (\vec{L} + \vec{S}) \cdot \vec{S}$

$$= J^2 + S^2 + \vec{L} \cdot \vec{S} = J^2 + S^2 + \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2) = \frac{1}{2}(3J^2 - L^2 + S^2)$$

Eq. (24.3) ↑

$$\therefore \langle \alpha j m | \vec{J} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S}) | \alpha j m \rangle = \frac{1}{2}\hbar^2 \left(3j(j+1) - \ell(\ell+1) + s(s+1) \right) \qquad (30.1)$$

por outro lado,

$$\langle jm | \vec{J} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S}) | jm \rangle = \sum_{i=1}^{3} \sum_{m'} \langle jm | J_i | jm' \rangle \langle jm' | L_i + 2S_i | jm \rangle$$

$$g \langle jm' | J_i | jm \rangle$$

$$= g \langle jm | J^2 | jm \rangle = g \cdot j(j+1)\hbar^2 \qquad (30.2)$$

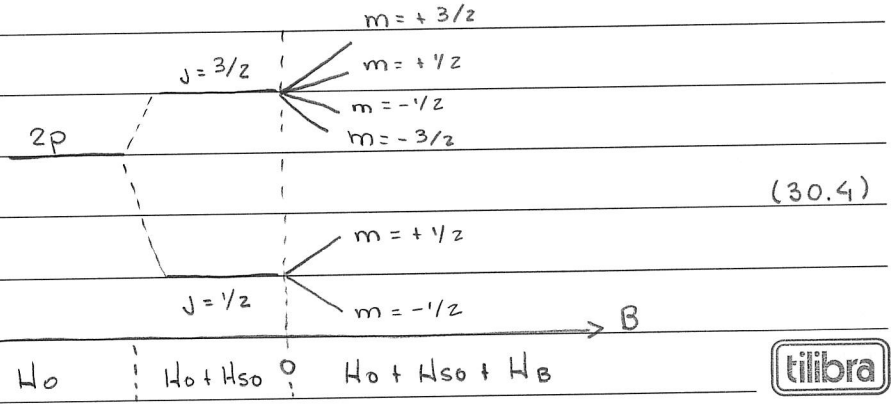
$$\text{Eq. (30.1)} = \text{Eq. (30.2)} \rightarrow g = 1 + \frac{1}{2j(j+1)} \left(j(j+1) - \ell(\ell+1) + s(s+1) \right)$$

(30.3)

Ex.: nível de energia 2p átomo H,

esquematicamente

(veja pg. 27)



(30.4)

Ex. 4: Interação spin-órbita e efeito Zeeman.

considerar: átomo 1e⁻ ⊕ interação spin-órbita ⊕ campo magnético externo $\vec{B}$;

hamiltoniano (veja Eqs. (23.2) e (27.1)):

$$H = \underbrace{\frac{p^2}{2m} + V(r)}_{H_0} + \underbrace{\frac{2}{\hbar} W(r)\, \vec{l}\cdot\vec{s} - \vec{\mu}\cdot\vec{B}}_{V = H_{SO} + H_B} \qquad (30.5)$$

ideia: ≠ Ex. 3, vamos considerar que "$H_{SO} \approx H_B$"!

hipótese: $2W(r)/\hbar = \lambda = cte$ e $\vec{B} = B\hat{z}$

Eqs. (24.1) e (28.1) → perturbação V pode ser escrita como:

$$V = \frac{1}{2}\lambda\left(J^2 - L^2 - S^2\right) + \hbar\mu L_z + \hbar\nu S_z \;;\; \lambda, \mu, \nu : cte$$

como $J_z = L_z + S_z$

$$\hookrightarrow V = \underbrace{\frac{1}{2}\lambda\left(J^2 - L^2 - S^2\right) + \hbar\mu J_z}_{V_1} + \underbrace{\hbar(\nu-\mu) S_z}_{V_2} \qquad (30.6)$$

similar Eq. (28.2), temos que:

$$[H_0, J^2] = [H_0, J_z] = [V, J_z] = 0, \text{ mas } [V, J^2] \neq 0;$$

de fato, $[V_1, J^2] = 0$, mas $[V_2, J^2] \neq 0$ (30.7)

novamente: é interessante considerar estados não-perturbados: autoestados de J^2 e J_z: $|n\ e\ s=1/2, m\rangle$

tilibra

· notan: Eqs. (24.2):

$$\langle n\, \ell'\, 1/2\; j'\, m' \,|\, V_s \,|\, n\, \ell\, 1/2\; j\, m\rangle =$$

$$= \delta_{\ell,\ell'}\,\delta_{j,j'}\,\delta_{m,m'}\,\hbar^2\left(\frac{1}{2}\lambda\left(j(j+1)-\ell(\ell+1)-3/4\right)+\mu m\right) \qquad (30.8)$$

· Eq. (28.3):

$$\langle n\, \ell\, 1/2\; j'\, m' \,|\, V_z \,|\, n\, \ell\, 1/2\; j\, m\rangle = (I)$$

$$= \delta_{m,m'}\,\hbar^2(\nu-\mu)\sum_{m_s} m_s \langle m-m_s, m_s \,|\, j'm\rangle\langle m-m_s, m_s \,|\, j\, m\rangle$$

$$= \frac{1}{2}\hbar^2(\nu-\mu)\,\delta_{m,m'}\Big((-1)\langle m+1/2, -1/2 \,|\, j'm\rangle\langle m+1/2, -1/2 \,|\, j\,m\rangle$$

$$+ \langle m-1/2, 1/2 \,|\, j'm\rangle\langle m-1/2, 1/2 \,|\, j\,m\rangle\Big) \qquad (30.9)$$

Como coeficientes de Clebsch-Gordan (veja Eq. (17.63), Merzbacher):

$$\langle m+1/2, -1/2 \,|\, \ell \pm 1/2, m\rangle = \sqrt{\frac{\ell \mp m + 1/2}{2\ell+1}} \qquad (30.10)$$

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

temos que:

(i) $j' = j = \ell \pm 1/2$:

$$(I) = \frac{1}{2}\hbar^2(\nu-\mu)\,\delta_{m,m'}\left(\frac{(-1)(\ell \mp m + 1/2)}{2\ell+1} + \frac{(\ell \pm m + 1/2)}{2\ell+1}\right)$$

tilibra

↳ $\langle n\ \ell\ 1/2\ j=\ell\pm 1/2\ m \mid V_2 \mid n\ \ell\ 1/2\ j=\ell\pm 1/2\ m\rangle =$

$$= \pm \hbar^2(\upsilon-\mu)\frac{m}{2\ell+1} \qquad (30.11)$$

(ii) $j'=\ell\pm 1/2$ e $j=\ell\mp 1/2$:

$$(I) = \frac{1}{2}\hbar^2(\upsilon-\mu)\,\delta_{m,m'}\left((-1)\frac{\sqrt{(\ell\mp m+1/2)(\ell\pm m+1/2)}}{2\ell+1} + \right.$$

$$\left. + (-1)\frac{\sqrt{(\ell\pm m+1/2)(\ell\mp m+1/2)}}{2\ell+1}\right)$$

↳ $\langle n\ \ell\ 1/2\ j'=\ell\pm 1/2\ m \mid V_2 \mid n\ \ell\ 1/2\ j=\ell\mp 1/2\ m\rangle =$

$$= -\hbar^2(\upsilon-\mu)\cdot\frac{1}{2\ell+1}\sqrt{(\ell+1/2)^2-m^2} \qquad (30.12)$$

Ex.: nível de energia 2p átomo H.

nesse caso, $n=2$, $\ell=1$ e $j=1/2, 3/2$

(i) $j=3/2$ e $m=\pm 3/2$,

nesse caso, apenas

$\langle V\rangle = \langle n\ \ell=1\ 1/2\ j=3/2\ m \mid V \mid n\ \ell=1\ 1/2\ j=3/2\ m\rangle \neq 0$;

Eqs. (25.3), (30.9) e (30.11):

$$\langle V\rangle = \frac{1}{2}\hbar^2\lambda\cdot\ell + \hbar^2\mu m + \hbar^2(\upsilon-\mu)\frac{m}{2\ell+1}$$

$$= \frac{1}{2}\hbar^2\lambda + \frac{1}{3}m\hbar^2(2\mu+\upsilon)\ ;\ m=\pm 3/2 \qquad (30.13)$$

tilibra

(ii) $j = 1/2$, $m = 1/2$ e $j = 3/2$, $m = 1/2$,

nesse caso, estados $|n\ell = 1\ 1/2\ j = 1/2\ m = 1/2\rangle \equiv |1/2, 1/2\rangle$

e $|n\ell = 1\ 1/2\ j = 3/2\ m = 1/2\rangle \equiv |3/2, 1/2\rangle$:

acoplados pela perturbação V ->
correções perturbativas 1ª ordem ~ diagonalização
matriz 2×2 ;

Eqs. (25.3), (30.9) e (30.11):

$$\langle 1/2\ 1/2 | V | 1/2\ 1/2 \rangle = -\hbar^2 \lambda + \frac{1}{6}\hbar^2 (4\mu - \nu)$$

$$\langle 3/2\ 1/2 | V | 3/2\ 1/2 \rangle = \frac{1}{2}\hbar^2 \lambda + \frac{1}{6}\hbar^2 (2\mu + \nu) \qquad (30.14)$$

$$\langle 1/2\ 1/2 | V | 3/2\ 1/2 \rangle = \langle 3/2\ 1/2 | V | 1/2\ 1/2 \rangle = -\frac{\sqrt{2}}{3}\hbar^2 (\nu - \mu)$$

similar p/ $j = 1/2$, $m = -1/2$ e $j = 3/2$, $m = -1/2$.

tilibra

↳

caso (3): Teoria de perturbação quasi-degenerada,
(p/ detalhes, veja Cap. 11, Baym)

considerar: espectro H_0 apresenta dois níveis de energia
E_s° e E_p° tais que $|E_s^\circ - E_p^\circ| \approx 0$;
como termos da série perturbativa (7.2) $\sim \frac{|\langle \psi_s^\circ | V | \psi_p^\circ \rangle|^2}{E_s^\circ - E_p^\circ}$

↳ procedimento perturbativo discutido acima NOT OK;
entretanto, é possível modificar H_0 e V e, em seguida,
aplicar o procedimento perturbativo usual.

notar: o termo perturbativo V pode ser escrito como

$$V = \mathbb{1}\cdot V\cdot \mathbb{1} = \sum_{n,m} |\psi_n^\circ\rangle\langle\psi_n^\circ|V|\psi_m^\circ\rangle\langle\psi_m^\circ| = V_1 + V_2$$

(↑ autoestados H_0)

onde

$$V_1 = |\psi_s^\circ\rangle\langle\psi_s^\circ|V|\psi_s^\circ\rangle\langle\psi_s^\circ| + |\psi_s^\circ\rangle\langle\psi_s^\circ|V|\psi_p^\circ\rangle\langle\psi_p^\circ|$$

$$+ |\psi_p^\circ\rangle\langle\psi_p^\circ|V|\psi_s^\circ\rangle\langle\psi_s^\circ| + |\psi_p^\circ\rangle\langle\psi_p^\circ|V|\psi_p^\circ\rangle\langle\psi_p^\circ| \qquad (31.1)$$

e $V_2 = \sum_{n,m \neq s,p} |\psi_n^\circ\rangle\langle\psi_n^\circ|V|\psi_m^\circ\rangle\langle\psi_m^\circ|$

↳ $H = H_0 + V = H_0 + V_1 + V_2 = H_0' + V_2 \qquad (31.2)$

ideia: considerar H_0': termo não-perturbado,
V_2: perturbação;
como $\langle\psi_s^\circ|V_2|\psi_p^\circ\rangle = 0$ → tratamento V_2 via
método perturbativo usual: OK!

inicial: determinação estados não-perturbados ~ H_0'

tilibra

notar: $H'_0|\psi_n^0\rangle = (H_0 + V_1)|\psi_n^0\rangle = H_0|\psi_n^0\rangle = E_n^0|\psi_n^0\rangle$, $n \neq s, p$;

p/ subespaço ~ estados $|\psi_s^0\rangle$ e $|\psi_p^0\rangle$, temos que:

$$H'_0|\psi\rangle = E'|\psi\rangle \quad ; \quad |\psi\rangle = a|\psi_s^0\rangle + b|\psi_p^0\rangle \quad ; \quad a, b \in \mathbb{C}$$

como $V_1|\psi_s^0\rangle = |\psi_s^0\rangle\langle\psi_s^0|V_1|\psi_s^0\rangle + |\psi_p^0\rangle\langle\psi_p^0|V|\psi_s^0\rangle$

$$V_1|\psi_p^0\rangle = |\psi_s^0\rangle\langle\psi_s^0|V_1|\psi_p^0\rangle + |\psi_p^0\rangle\langle\psi_p^0|V_1|\psi_p^0\rangle$$

↳ $H'_0|\psi\rangle = (H_0 + V_1)(a|\psi_s^0\rangle + b|\psi_p^0\rangle)$

$$= aE_s^0|\psi_s^0\rangle + bE_p^0|\psi_p^0\rangle + V_1(a|\psi_s^0\rangle + b|\psi_p^0\rangle)$$

$$= a\underbrace{\left(E_s^0 + \langle\psi_s^0|V_1|\psi_s^0\rangle\right)}_{\epsilon_s}|\psi_s^0\rangle + b\underbrace{\left(E_p^0 + \langle\psi_p^0|V_1|\psi_p^0\rangle\right)}_{\epsilon_p}|\psi_p^0\rangle$$

$$+ a|\psi_p^0\rangle\langle\psi_p^0|V_1|\psi_s^0\rangle + b|\psi_s^0\rangle\langle\psi_s^0|V_1|\psi_p^0\rangle =$$

$$= E'(a|\psi_s^0\rangle + b|\psi_p^0\rangle)$$

igualdade coeficientes $|\psi_s^0\rangle$ e $|\psi_p^0\rangle$

↳
$$\begin{pmatrix} \epsilon_s & \langle\psi_s^0|V_1|\psi_p^0\rangle \\ \langle\psi_p^0|V_1|\psi_s^0\rangle & \epsilon_p \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = E'\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \qquad (32.1)$$

autovalores: $E'_\pm = \epsilon_+ \pm \left(\epsilon_-^2 + |\langle\psi_s^0|V_1|\psi_p^0\rangle|^2\right)^{1/2}$

onde $\epsilon_+ = \frac{1}{2}(\epsilon_p + \epsilon_s)$ e $\epsilon_- = \frac{1}{2}(\epsilon_p - \epsilon_s)$

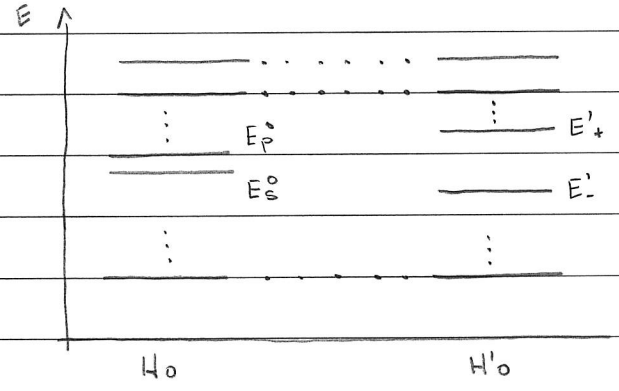
tilibra

autovetores:

E'_+ : $a = \langle \psi^\circ_s | V_3 | \psi^\circ_p \rangle$; $b = \epsilon_- + \left(\epsilon_-^2 + |\langle \psi^\circ_s | V_3 | \psi^\circ_p \rangle|^2 \right)^{1/2}$

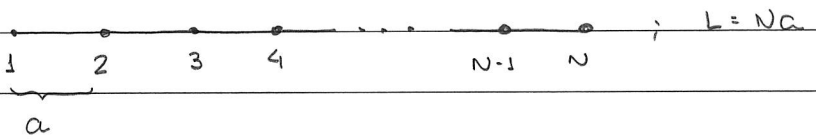
E'_- : $a = \langle \psi^\circ_s | V_3 | \psi^\circ_p \rangle$; $b = \epsilon_- - \left(\epsilon_-^2 + |\langle \psi^\circ_s | V_3 | \psi^\circ_p \rangle|^2 \right)^{1/2}$

esquematicamente,



Ex.: elétron, movimento 1-D, sob potencial periódico "fraco" (veja Cap. 11, Baym p/ detalhes);
estado sólido: modelo elétron quasi-livre;

Considerar: elétron massa m, movimento 1-D
sob potencial periódico $V(x) = V(x+a)$;



onde N: número sítios rede; a: parâmetro de rede

como $V(x)$: função periódica

$$\hookrightarrow V(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{inGx} V_n \; ; \qquad V_n = \frac{1}{a} \int_0^a dx\, e^{-inGx} V(x) \qquad (32.2)$$

$$G = \frac{2\pi}{a}$$

tilibra

· hamiltoniano: $H = \underbrace{\frac{p^2}{2m}}_{H_0} + \underbrace{\sum_n V_n e^{inGx}}_{V(x)}$ (32.3)

: ideia: considerar efeitos do potencial periódico perturbativamente

· sobre H_0,

$H_0|k\rangle = \epsilon_k|k\rangle$

onde $\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ e $\langle x|k\rangle = \psi_k(x) = \frac{1}{L^{1/2}} e^{ikx}$ (32.4)

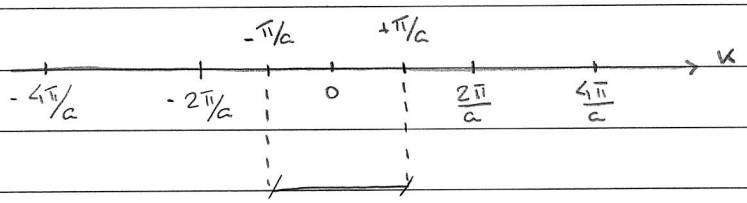
considerando condições periódicas de contorno $\psi(x+L) = \psi(x)$:

$$\frac{1}{L^{1/2}} e^{ik(x+L)} = \frac{1}{L^{1/2}} e^{ikx} \rightarrow e^{ikL} = 1 \rightarrow k = \frac{2\pi n}{L} \; ; \; n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

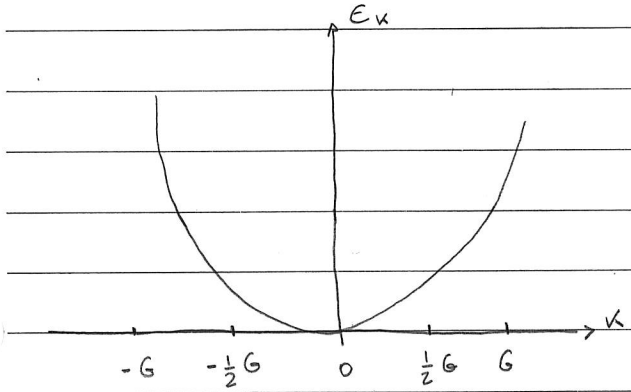
↑ valores discretos!

Lembrar: $\vec{R} = na\hat{x}$: vetores rede

$\vec{G} = \frac{2\pi m}{a}\hat{x}$: " rede recíproca



1ª zona de Brillouin (BZ)



: espectro não-perturbado!

· sobre o potencial $V(x)$,

$$\langle k'|V|k\rangle = \int_0^L dx\, \underbrace{\langle k'|x\rangle\langle x|V|k\rangle}_{V(x)\langle x|k\rangle} = \sum_n \frac{1}{L}\underbrace{\int_0^L dx\, e^{-i(k'-nG-k)x}}_{\delta_{k',k+nG}} V_n ,$$

i.e., elementos de matriz não-nulos: $\langle k+nG|V|k\rangle = V_n$.

notar:

- se $k \neq \frac{1}{2}nG$ e $k' = -k$

↳ $\epsilon_k = \epsilon_{k'}$ mas $k - k' \neq nG \rightarrow \langle k'|V|k\rangle = 0$:

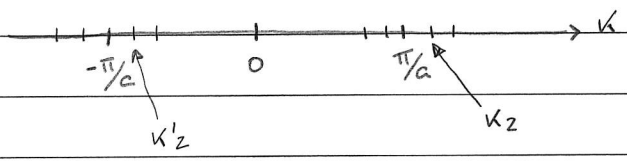
: tratamento via teo. pert. não-degenerada;

- se $k = \frac{1}{2}nG$ e $k' = -k$

↳ $\epsilon_k = \epsilon_{k'}$ e $k - k' = nG \rightarrow \langle k'|V|k\rangle = V_n$:

: tratamento via teo. pert. degenerada;

- k em torno $\frac{1}{2}nG$, e.g., $k \simeq +\frac{\pi}{a}$:



notar: $k_z - k'_z = G = 2\pi/a \rightarrow \langle k'_z|V|k_z\rangle = V_1$

e $\epsilon_{kz} \simeq \epsilon_{k'z}$: tratamento via teo. pert. quasi-degenerada!

vamos considerar 2 casos.

(i) $K \neq \frac{1}{2} nG$ e $n \neq 0$; nesse caso, podemos utilizar teoria de perturbação não degenerada; temos que

Eq. (7.2): $E_K \simeq \epsilon_K + \langle K|V|K\rangle + \sum_{K' \neq K} \frac{|\langle K|V|K'\rangle|^2}{\epsilon_K - \epsilon_{K'}}$

$= \epsilon_K + V_0 + \sum_{n \neq 0} \frac{|V_n|^2}{\epsilon_K - \epsilon_{K+nG}}$: energia elétron em 2ª ordem.

Eq. (6.4): $|\psi_K\rangle = |K\rangle + \sum_{K' \neq K} \frac{|K'\rangle \langle K'|V|K\rangle}{\epsilon_K - \epsilon_{K'}}$

$\hookrightarrow \langle x|\psi_K\rangle = \psi_K(x) \simeq \frac{1}{\sqrt{L}} e^{iKx} + \sum_{n \neq 0} \frac{e^{i(K+nG)x}}{\sqrt{L}} \frac{V_n}{\epsilon_K - \epsilon_{K+nG}}$:

: função de onda elétron em 1ª ordem.

(ii) $K \simeq \frac{1}{2} nG$, i.e., K em torno pts $\frac{1}{2} nG$; utilizando o método perturbativo quasi-degenerado; temos que

Eq. (32.1):

$$\begin{pmatrix} \epsilon_K + \langle K|V|K\rangle & \langle K|V|K+nG\rangle \\ \langle K+nG|V|K\rangle & \epsilon_{K+nG} + \langle K+nG|V|K+nG\rangle \end{pmatrix} \quad ; \ n \text{ fixo!}$$

$\hookrightarrow \begin{pmatrix} \epsilon_K + V_0 & V_n^* \\ V_n & \epsilon_{K+nG} + V_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = E' \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$

autovalores: $E'_\pm = \epsilon_+ \pm \left(\epsilon_-^2 + |V_n|^2\right)^{1/2}$

onde

tilibra

$$\epsilon_+ = \frac{1}{2}\left(\epsilon_k + V_0 + \epsilon_{k+nG} + V_0\right) \approx \epsilon_k + V_0$$

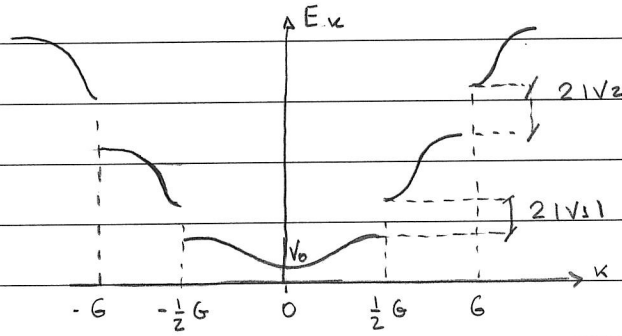
$\epsilon_k \approx \epsilon_{k+nG}$

$$\epsilon_- = \frac{1}{2}\left(\epsilon_k + V_0 - \left(\epsilon_{k+nG} + V_0\right)\right) \approx 0$$

↳ $E_+(k) \approx \epsilon_k + V_0 + |V_n|$ e $E_-(k) \approx \epsilon_k + V_0 - |V_n|$, i.e.,

potencial periódico → ∃ gaps de energia no espectro

p/ $k = \frac{1}{2} n G$



· Solução formal via função de Green.

ideia: discutir procedimento via método da função de Green p/ determinar a série perturbativa (3.1).

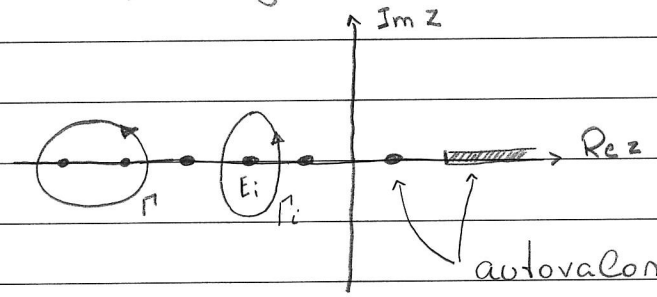
· inicial: considerar hamiltoniano H do sistema,

Definição: <u>resolvente</u> ou função de Green:

$$G(z) = \frac{1}{z - H} \quad ; \quad z \in \mathbb{C} \qquad (33.1)$$

notar: $G(z)$ é uma função analítica no plano complexo, exceto nos autovalores de H

ou singularidades $G(z)$ = autovalores H !



hipótese: espectro H discreto; temos que,

$$H\,|\psi_{i,\alpha}\rangle = E_i\,|\psi_{i,\alpha}\rangle \quad ; \quad \alpha = 1, 2, \ldots, g_i$$

$$P_i = \sum_{\alpha=1}^{g_i} |\psi_{i,\alpha}\rangle\langle\psi_{i,\alpha}| \;:\; \text{projetor do subespaço do autovalor } E_i \qquad (33.2)$$

$$H P_i = E_i P_i \quad ; \quad P_i P_j = \delta_{ij} P_i \quad \text{e} \quad \sum_i P_i = 1 .$$

notar:

$$G(z) P_i = \frac{1}{z - H} P_i = \frac{P_i}{z - E_i}$$

$$\hookrightarrow \sum_i G(z)\,P_i = G(z) = \sum_i \frac{P_i}{z - E_i} \qquad (34.1)$$

Eq. (34.1) : autovalores E_i : polos ordem 1 $G(z)$,
resíduo = projetor P_i ;

de fato,

$$\frac{1}{2\pi i}\oint_{\Gamma_i} dz\, G(z) = \sum_j P_j \frac{1}{2\pi i}\oint_{\Gamma_i} \frac{1}{z - E_j} = \sum_j P_j\, \delta_{ij} = P_i \qquad (34.2)$$

↑ curva fechada no plano complexo em torno apenas E_i (veja figura)

caso geral (34.2) : considerar curva fechada Γ no plano complexo em torno de um conjunto de autovalores E_i, $i \in I$ (veja figura) ;

$$\text{se } P = \sum_{i \in I} P_i \xrightarrow{\text{Eq. (34.2)}} P = \frac{1}{2\pi i}\oint_{\Gamma} dz\, G(z) \qquad (34.3)$$

· identidade : $(z - H)\,G = (z-H)\,\frac{1}{z-H} = \frac{1}{z-H}\cdot(z-H) = G(z-H) = 1$

$$\hookrightarrow z\,G = 1 + H\,G \qquad (34.4)$$

Eqs. (34.3) ⊕ (34.4) :

$$H\,P = \frac{1}{2\pi i}\oint_{\Gamma} dz\, H\,G = \frac{1}{2\pi i}\oint_{\Gamma} dz\, z\,G - \underbrace{\frac{1}{2\pi i}\oint_{\Gamma} dz}_{0}$$

$$\hookrightarrow H\,P = \frac{1}{2\pi i}\oint_{\Gamma} dz\, z\,G(z) \qquad (34.5)$$

tilibra

· aplicação p/ o problema perturbativo.

ideia: determinar expansão da função de Green $G(z)$, projetor P e operador HP em termos de λV!

como Eq. (2.1): $H = H_0 + \lambda V$, podemos definir:

$$G_0(z) = \frac{1}{z - H_0} \quad : \text{função de Green p/ } H_0 \qquad (35.1)$$

$$G(z) = \frac{1}{z - H} \quad : \text{" " " " } H = H_0 + \lambda V \qquad (35.2)$$

notar:

$$\frac{1}{z - H_0 - \lambda V} = \frac{1}{z - H_0}\left(z - H_0 - \lambda V + \lambda V\right)\frac{1}{z - H_0 - \lambda V}$$

$$= \frac{1}{z - H_0}\left(1 + \frac{\lambda V}{z - H}\right)$$

↳ $$G(z) = G_0(z)\left(1 + \lambda V G(z)\right) \qquad (35.3)$$

Eq. (35.3) pode ser escrita como

$$G - G_0 \lambda V G = (1 - G_0 \lambda V) G = G_0$$

↳ $$G = \frac{1}{1 - G_0 \lambda V} G_0 = \sum_{n \geq 0} (\lambda G_0 V)^n G_0$$

ou $$G(z) = \sum_{n \geq 0} \lambda^n G_0 (V G_0)^n \quad : \text{expansão função de Green em termos de } \lambda V \qquad (35.4)$$

função de Green "não-interagente"

" " " "interagente"

tilibra

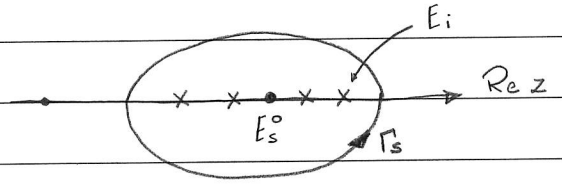
· sobre o projetor P,

Lembrar condição (17.1):

conjunto de autovalores $E_1, E_2, \dots, E_n$ de $H = H_0 + \lambda V$, tais que

$$E_1, E_2, \dots, E_n \xrightarrow{\lambda \to 0} E_s^\circ$$

considerar curva fechada Γ_s tal que $E_1, E_2, \dots, E_n \in E_s^\circ \in$ interior curva Γ_s



Eq. (34.3): $P = \frac{1}{2\pi i} \oint_{\Gamma_s} dz\, G(z)$: projetor do subespaço associado aos autovalores $E_1, E_2, \dots, E_n, E_s^\circ$ (36.1)

Eqs. (35.4) e (36.1):

$$P = \underbrace{\frac{1}{2\pi i} \oint_{\Gamma_s} dz\, G_0(z)}_{= P_0} + \sum_{n \geq 1} \lambda^n \underbrace{\frac{1}{2\pi i} \oint_{\Gamma_s} dz\, G_0 (V G_0)^n}_{\equiv A^{(n)}}$$

Eq. (34.1) ↑ ↖ projetor do subespaço do autovalor E_s°

$$\hookrightarrow P = P_0 + \sum_{n \geq 1} \lambda^n A^{(n)} \qquad (36.2)$$

notar: autovalor E_s°: único polo de $G_0(VG_0)^n$ interior curva Γ_s;
polo ordem $(n+1)$ de $G_0(VG_0)^n$;
resíduo $= A^{(n)}$

próxima etapa: determinar $A^{(n)}$;

Lembrar: série de Laurent p/ função $f(z)$ em torno pto $z_0 \in \mathbb{C}$:

tilibra

$$f(z) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} a_n (z - z_0)^n \quad ; \quad a_n = \frac{1}{2\pi i} \oint_{\Gamma_{z_0}} dz \, \frac{f(z)}{(z - z_0)^{n+1}} \qquad (37.1)$$

↑ $z_0 \in$ interior conv Γ_{z_0}

em particular, se z_0 é um polo ordem 1:

$$f(z) = \frac{a_{-1}}{z - z_0} + \sum_{k \geq 0} a_k (z - z_0)^k$$

notar: a série de Laurent p/ $G_0(z)$ em torno de $z = E_s^\circ$ pode ser obtida a partir da Eq. (34.1):

$$G_0(z) = \frac{P_0}{z - E_s^\circ} + \sum_{n \neq s} \frac{P_n}{z - E_n^\circ} \qquad (37.2)$$

comparando Eqs. (37.1) e (37.2), temos que:

$$a_{-1} = P_0$$

$$\sum_{k \geq 0} a_k (z - E_s^\circ)^k = \sum_{n \neq s} \frac{P_n}{(E_s^\circ - E_n^\circ) + (z - E_s^\circ)} = \sum_{n \neq s} \frac{P_n}{(E_s^\circ - E_n^\circ)\left(1 + \frac{z - E_s^\circ}{E_s^\circ - E_n^\circ}\right)}$$

$$= \sum_{k \geq 0} \sum_{n \neq s} P_n (-1)^k \frac{(z - E_s^\circ)^k}{(E_s^\circ - E_n^\circ)^{k+1}}$$

↳ $a_k = (-1)^k \sum_{n \neq s} \frac{P_n}{(E_s^\circ - E_n^\circ)^{k+1}} = (-1)^k Q_0 \frac{1}{(E_s^\circ - H_0)^{k+1}} Q_0$

↑ Eq. (5.4)

temos que:

$$G_0(z) = \frac{P_0}{z - E_s^\circ} + \sum_{k \geq 1} (-1)^{k-1} (z - E_s^\circ)^{k-1} Q_0 \frac{1}{(E_s^\circ - H_0)^k} Q_0 : \qquad (37.3)$$

: série de Laurent!

tilibra

Definição:

$$S^{(k)} = \begin{cases} -P_0, & k = 0 \\ Q_0 \dfrac{1}{(E_s^\circ - H_0)^k} Q_0, & k \geq 1 \end{cases} \qquad (38.1)$$

↳ Eq. (37.3): $$G_0(z) = \sum_{k \geq 0} (-1)^{k-1} (z - E_s^\circ)^{k-1} S^{(k)} \qquad (38.2)$$

notar:

$$G_0 (v G_0)^n = \sum_{k_1 \geq 0} (-1)^{k_1 - 1} (z - E_s^\circ)^{k_1 - 1} S^{(k_1)} v \sum_{k_2 \geq 0} (-1)^{k_2 - 1} (z - E_s^\circ)^{k_2 - 1} S^{(k_2)} v *$$

$$* \ldots * v \sum_{k_{n+1} \geq 0} (-1)^{k_{n+1} - 1} (z - E_s^\circ)^{k_{n+1} - 1} S^{(k_{n+1})}$$

$$= \sum_{k_1, k_2, \ldots, k_{n+1}} (-1)^{k_1 + k_2 + \ldots + k_{n+1} - (n+1)} (z - E_s^\circ)^{k_1 + k_2 + \ldots + k_{n+1} - (n+1)} *$$

$$* S^{(k_1)} v S^{(k_2)} v \ldots v S^{(k_{n+1})} \qquad (38.3)$$

como $A^{(n)}$ é o resíduo do polo E_s° de $G_0 (v G_0)^n$

↳ $A^{(n)}$ = coeficiente termo $(z - E_s^\circ)^{-1}$ da série (38.3), i.e.,

$$A^{(n)} = (-1) \sum_{\substack{k_1, k_2, \ldots, k_{n+1} \\ k_1 + k_2 + \ldots + k_{n+1} = n}} S^{(k_1)} v S^{(k_2)} v \ldots v S^{(k_{n+1})} \qquad (38.4)$$

Eqs. (36.2) e (38.4): expansão do projeton P em termos λV!

notar: $$A^{(1)} = (-1) \sum_{\substack{k_1, k_2 \\ k_1 + k_2 = 1}} S^{(k_1)} v S^{(k_2)} = (-1) S^{(0)} v S^{(1)} - S^{(1)} v S^{(0)} =$$

$$= P_0 v Q_0 \frac{1}{E_s^\circ - H_0} Q_0 + Q_0 \frac{1}{E_0^s - H_0} Q_0 v P_0$$

tilibra

$$\cdot A^{(2)} = (-1) \sum_{\substack{k_1, k_2, k_3 \\ k_1 + k_2 + k_3 = 2}} S^{(k_1)} \vee S^{(k_2)} \vee S^{(k_3)} =$$

$$= (-1) \left(S^{(0)} \vee S^{(0)} \vee S^{(2)} + S^{(0)} \vee S^{(2)} \vee S^{(0)} + S^{(2)} \vee S^{(0)} \vee S^{(0)} + \right.$$

$$\left. + S^{(1)} \vee S^{(0)} \vee S^{(1)} + S^{(1)} \vee S^{(1)} \vee S^{(0)} + S^{(0)} \vee S^{(1)} \vee S^{(1)} \right)$$

$$= (-1) P_0 \vee P_0 \vee \frac{Q_0}{S^2} - P_0 \vee \frac{Q_0}{S^2} \vee P_0 - \frac{Q_0}{S^2} \vee P_0 \vee P_0 +$$

$$+ \frac{Q_0}{S} \vee P_0 \vee \frac{Q_0}{S} + \frac{Q_0}{S} \vee \frac{Q_0}{S} \vee P_0 + P_0 \vee \frac{Q_0}{S} \vee \frac{Q_0}{S} \qquad (39.1)$$

onde $\frac{Q_0}{S^k} \equiv Q_0 \frac{1}{(E_S^\circ - H_0)^k} Q_0$.

Dessa forma, a expansão do projetor P em termos de λV é dada por

$$P = P_0 + \lambda \left(P_0 \vee Q_0 \frac{1}{E_S^\circ - H_0} Q_0 + Q_0 \frac{1}{E_S^\circ - H_0} Q_0 \vee P_0 \right) + \ldots \qquad (39.2)$$

De modo similar, verifica-se que é possível obter uma expansão em termos de λV p/ o operador HP a partir da Eq. (34.5); temos que,

$$(H - E_S^\circ) P = \sum_{n \geq 1} \lambda^n B^{(n)}$$

onde $$B^{(n)} = \sum_{\substack{k_1, k_2, \ldots, k_{n+1} \\ k_1 + k_2 + \ldots + k_{n+1} = n-1}} S^{(k_1)} \vee S^{(k_2)} \vee \ldots \vee S^{(k_{n+1})} \qquad (39.3)$$

verifica-se que (exercício):

tilibra

$$(H - E_s^\circ)P = \lambda P_0 V P_0 + \lambda^2 \left(P_0 V P_0 V Q_0 \frac{1}{E_s^\circ - H_0} Q_0 + \right.$$

$$\left. + P_0 V Q_0 \frac{1}{E_s^\circ - H_0} Q_0 V P_0 + Q_0 \frac{1}{E_s^\circ - H_0} Q_0 V P_0 V P_0 \right) + \ldots : \quad (40.1)$$

: expansão do operador HP em termos de λV!

· Lembrar Eq. (36.1) : P : projetor do subespaço $\mathcal{E}_s$ associado aos autovalores $E_1, E_2, \ldots, E_n, E_s^\circ$

↳ determinação autovalores / autovetores $H = H_0 + \lambda V$ ~

~ " " " HP : problema de autovalores restrito ao subespaço $\mathcal{E}_s$!

· Vamos considerar, em detalhes, o caso autovalor E_s° não-degenerado;

ideia : considerar o problema de autovalores $HP = E_s P$

Eq. (39.3) : $HP = E_s^\circ P + \sum_{n>0} \lambda^n B^{(n)} = E_s P$

como $T_n P = T_n P_0 = T_n (|\psi_s^\circ\rangle\langle\psi_s^\circ|) = \langle\psi_s^\circ|\psi_s^\circ\rangle = 1$

pois E_s° é não-degenerado

↳ $T_n \left(E_s^\circ P + \sum_{n>0} \lambda^n B^{(n)} \right) = T_n (E_s P)$

$$E_s = E_s^\circ + \sum_{n>0} \lambda^n T_n (B^{(n)}) \quad (40.2)$$

Comparando Eqs. (3.1) e (40.2), temos que

$$E_s^{(n)} = T_n (B^{(n)}) \quad : \text{ correção ordem } n \text{ p/ } E_s^\circ ! \quad (40.3)$$

tiiibra

notar:

$$\cdot E_s^{(1)} = T_n\left(B^{(1)}\right) = T_n\left(P_0 V P_0\right) = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} \langle \psi_{n,i}^0 | P_0 V P_0 | \psi_{n,i}^0 \rangle =$$

$T_n(B^{(1)}) = T_n(P_0 V P_0)$: Eq. (40.1)

$\sum_n \sum_{i=1}^{g_n} \langle \psi_{n,i}^0 | P_0 V P_0 | \psi_{n,i}^0 \rangle$: Eq. (2.2)

(41.1)

$$= \langle \psi_s^0 | V | \psi_s^0 \rangle \quad : \text{Eq. (6.2)} !$$

$$\cdot E_s^{(2)} = T_n\left(B^{(2)}\right) =$$

$$= T_n\Big(\underbrace{P_0 V P_0 V \frac{Q_0}{S} V P_0 V \frac{Q_0}{a} P_0}_{= 0, \text{ pois } Q_0 P_0 = 0} + P_0 V \frac{Q_0}{S} V P_0 + \underbrace{\frac{Q_0}{S} V P_0 V P_0}_{= 0} \Big)$$

$$= T_n\left(P_0 V \frac{Q_0}{S} V P_0\right) = \langle \psi_s^0 | V \frac{Q_0}{E_s^0 - H} Q_0 V | \psi_s^0 \rangle \quad : \text{Eq. (7.1)} !$$

· conneçoés ordem $n \geq 3$ podem ser obtidas via Eq. (40.3).

· sobre o autovetor,

como o autovalor E_s^0 é não-degenerado, temos que

$$H|\psi_s\rangle = H P |\psi_s^0\rangle = E_s P |\psi_s^0\rangle = E_s |\psi_s\rangle$$

como $Q_0 |\psi_s^0\rangle = 0$

↳ Eq. (39.2): $|\psi_s\rangle = \underbrace{P_0 |\psi_s^0\rangle}_{|\psi_s^0\rangle} + \lambda Q_0 \frac{1}{E_s^0 - H} Q_0 V \underbrace{P_0 |\psi_s^0\rangle}_{|\psi_s^0\rangle} +$

(41.2)

$$+ \lambda^2 \Big(\frac{Q_0}{S} V \frac{Q_0}{S} V P_0 - \underbrace{P_0 V \frac{Q_0}{S^2} V P_0}_{\text{↳ NOT CLEAR !}} - \frac{Q_0}{S^2} V P_0 V P_0 \Big) |\psi_s^0\rangle + \ldots$$

tilibra

Obs.: comparar Eqs. (6.4), (7.4) e (41.2).

Obs.: p/ detalhes aplicação do procedimento acima
p/ o caso autovalor E°_{s} degenerado, veja Sec. 16.17, Messiah.