

---

# FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE MECÂNICA QUÂNTICA

---

L. R. XIMENES

F. GIMENEZ S.

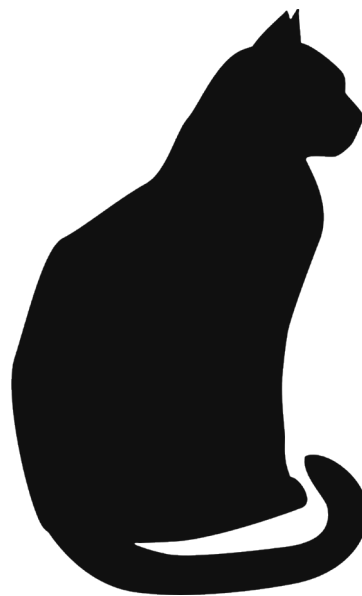
---

I I

REVISÃO POR:

A. A. SUAIDE

---





## Prefácio (Em andamento)

Essas “*notas de aula*” se iniciaram durante o curso de Mecânica Quântica I ministrado pelo professor doutor Alexandre A. do Passo Suaide no segundo semestre de 2022 no Instituto de Física da USP (IFUSP). Inicialmente essas notas foram imaginadas para ajudar os alunos que acompanhavam o curso juntamente comigo, de tal forma que conforme as aulas eram ministradas, as notas eram escritas e postadas em um drive separado livre para qualquer um com link, no entanto, após o final do segundo semestre, convidei meu amigo Felps (Felipe G.) para me ajudar a melhorar as notas e acrescentar mais conteúdos de suma importância em mecânica quântica, tornando-se portanto um coautor do texto.

Em alguns meses o assunto do texto veio à tona em um grupo de whatsapp no qual o professor Alexandre A. Suaide fazia parte e comandava, neste contexto ele entrou em contato comigo para propor uma ótima oportunidade tanto para mim, quanto para o Felps: tornar as notas de aula um livro de mecânica quântica focado para estudantes de graduação baseado nas notas de aula escritas por ele e seríamos os autores deste livro. Não pensamos duas vezes e aceitamos a oportunidade grandiosa que nos foi proporcionada. Em seguida buscamos por agências de fomento, como o CNPq, para tentarmos adquirir uma pequena bolsa para cada um, de modo que tivéssemos algum retorno e mantivéssemos a responsabilidade de continuar o texto.

As primeiras partes desse texto consistem dos fundamentos básicos de toda teoria, desde as definições básicas e usos de operadores até as descrições de como o tempo age na mecânica quântica. As demais partes são aplicações destes conceitos básicos e principalmente uma abordagem bastante aprofundada sobre teoria de perturbações.

Os conceitos básicos apresentados no início do texto são de extrema importância de se entender, pois quando chegarmos em teoria de perturbações usaremos basicamente toda parte desses conceitos iniciais.

Acredito que teoria de perturbações aplicadas em mecânica quântica é o foco principal deste texto, pois muitas consequências importantes ocorrem a partir desta, ou seja, o foco dessas notas é apresentar, da forma mais acessível possível, como funciona a teoria, como podemos aplicá-la e por fim nos fenômenos que podemos estudar com ela.

– Lucas R. Ximenes dos Santos



## Notações

- Vetores são escritos em **negrito**;
- Versores são todos denotados por  $\mathbf{e}_i$ , onde  $i$  remete a qual vetor de base está querendo-se referenciar;
- Todos os produtos internos que não estejam na notação “*bra-ket*” são escritos como  $\langle \cdot, \cdot \rangle$ , onde cada  $\cdot$  corresponde à posição de um vetor qualquer;
- Todos os operadores são escritos com  $\hat{\cdot}$ , por exemplo  $\hat{a}$ ;
- A matriz identidade é escrita por  $\mathbb{1}$ ;
- Quando quisermos escrever uma probabilidade, utilizaremos  $\mathbb{P}(x)$ ;
- O conjunto dos números naturais é tomado como sendo  $\mathbb{N} \equiv \{1, 2, 3, \dots\}$  (não incluindo o zero);
- Produtos vetoriais e cartesianos são escritos com  $\times$ ;
- Produtos tensoriais são escritos com  $\otimes$ ;
- Um vetor em coordenadas cilíndricas é escrito como sendo  $\mathbf{r}_c = (\rho, \phi, z)$ ;
- Um vetor em coordenadas esféricas é escrito como sendo  $\mathbf{r}_e = (\rho, \theta, \phi)$ ;
- Argumentos relacionados a parte radial  $\rho$  de alguma equação que não seja ela mesma, por exemplo  $\alpha\rho$ , denotaremos-as por  $\mathbf{r}$ ;
- O símbolo  $\equiv$  denota equivalência;
- O símbolo  $:=$  denota uma definição;

## Sumário

<b>Prefácio</b>	<b>2</b>
<b>Notações</b>	<b>4</b>
<b>1 Soma de momento angular</b>	<b>7</b>
1.1 Momento angular em espaço de rotações abstratos . . . . .	7
1.2 Comutadores do operador soma de momento angular . . . . .	13
1.3 Coeficientes de Clebsch-Gordan . . . . .	17
1.3.1 Aplicação no átomo de Hidrogênio . . . . .	25
<b>2 Método Variacional</b>	<b>27</b>
2.1 Descrição do método . . . . .	27
2.2 Átomo de hélio pelo método variacional . . . . .	31
<b>3 Teoria de Perturbação Dependente do Tempo</b>	<b>35</b>
3.1 Introduzindo a teoria perturbativa . . . . .	36
3.2 Probabilidade e taxa de transição . . . . .	39
3.2.1 Probabilidade de transição em primeira ordem . . . . .	39
3.2.2 Perturbação Harmônica . . . . .	40
3.2.3 Probabilidade de transição para espectro contínuo . . . . .	46
3.3 Hamiltoniana perturbada para ondas eletromagnéticas . . . . .	47
3.3.1 Hamiltoniana na presença de campo eletromagnético clássica . . . . .	47
3.3.2 Tratamento quântico e caracterização como onda EM . . . . .	49
3.3.3 Aproximação de Dipolo . . . . .	51
3.4 Regras de Seleção . . . . .	51
3.5 Aplicações da teoria de Perturbação dependente do tempo . . . . .	56
3.5.1 Taxa de transição para átomo de hidrogênio . . . . .	56
3.5.2 Emissão Espontânea e Coeficientes de Einstein . . . . .	56
<b>4 Teoria de Espalhamento</b>	<b>61</b>
4.1 Modelo do Experimento de Colisões . . . . .	61
4.1.1 Definindo a seção de choque . . . . .	61
4.1.2 Correntes de probabilidade . . . . .	63
4.1.3 Modelagem das funções de onda incidente e emergente . . . . .	65
4.1.4 Seção de choque obtida da modelagem . . . . .	66
4.2 Expansão de Born . . . . .	68
<b>Bibliografia</b>	<b>71</b>

# 1 | Soma de momento angular

Anteriormente, de modo a descrevermos o operador de momento angular quanticamente, partimos da definição clássica desta grandeza  $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ , substituindo a posição e momento linear por seus respectivos operadores, como por exemplo para a componente  $z$ :

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x.$$

Podendo assim usar posteriormente o comutador canônico  $[z, p_z] = i\hbar$  e obter

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z, \quad (1.1)$$

assim como todas as outras possibilidades de comutação. Esse raciocínio é intuitivo para o momento angular orbital e leva a conclusões corretas. Contudo, não pode ser utilizado da mesma maneira para o spin, dado que este não tem um análogo clássico e as rotações envolvidas com o operador ocorrem num espaço de coordenadas abstrato (não no usual de posições do momento angular orbital). A proposta deste capítulo é desenvolvermos uma abordagem mais geral de momento angular do que a que foi discutida em capítulos anteriores, que poderá ser empregada ao momento angular orbital e spin.

## Notação

➤ Nesta seção a base cartesiana de versores cartesianos  $\{\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}\}$  representará exclusivamente o sistema usual de coordenadas espaciais, enquanto  $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3\}$  representará a base de um espaço de coordenadas abstratas quaisquer.

## 1.1 Momento angular em espaço de rotações abstratos

A nova abordagem que utilizaremos neste capítulo envolverá um conceito já explorado de operadores de deslocamento infinitesimal. Nos primeiros capítulos utilizamos o operador de deslocamento espacial  $\hat{\mathcal{T}}$  dado por:

$$\hat{\mathcal{T}}(dx) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \hat{p} dx \Rightarrow \hat{\mathcal{T}}(dx) |x\rangle = |x + dx\rangle$$

e o de deslocamento temporal  $\hat{\mathcal{U}}$ :

$$\hat{\mathcal{U}}(dt) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}} dt \Rightarrow \hat{\mathcal{U}}(dt) |t\rangle = |t + dt\rangle.$$

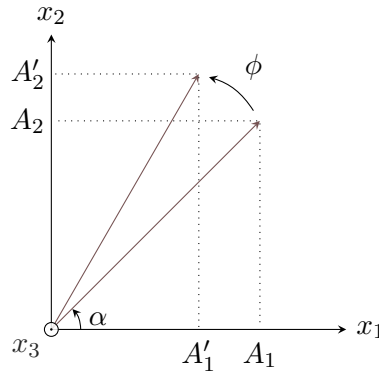
De forma generalizada, podemos enunciar um operador de deslocamento de uma grandeza arbitrária  $\alpha$  como:

$$\hat{\mathcal{U}}(d\alpha) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{G}} d\alpha \quad (1.2)$$

cujo propósito consiste em deslocar a grandeza  $\alpha$  de um valor infinitesimal  $d\alpha$  utilizando o operador gerador  $\hat{\mathcal{G}}$ , ou seja:

$$|\alpha\rangle \xrightarrow{\hat{\mathcal{U}}} |\alpha + d\alpha\rangle \quad (1.3)$$

Para escrevermos  $\hat{\mathcal{U}}(d\alpha)$  em nosso caso, primeiramente vamos introduzir as matrizes de rotação num espaço abstrato qualquer. Imaginemos que nosso objetivo seja rotacionar um vetor  $\mathbf{A} = A_1\mathbf{e}_1 + A_2\mathbf{e}_2 + A_3\mathbf{e}_3$  de um ângulo  $\phi$  (transformando-o em  $\mathbf{A}'$ ) em torno do eixo  $\mathbf{e}_3$  num espaço de coordenadas abstratas  $(x_1, x_2, x_3)$ :



**Figura 1.1:** Representação de uma rotação em torno do eixo  $x_3$  de um ângulo  $\phi$ .

A transformação envolvida no processo pode ser descrita pela equação matricial

$$\begin{bmatrix} A'_1 \\ A'_2 \\ A'_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \end{bmatrix}$$

*Demonstração.* Sendo o ângulo do vetor em sua posição inicial chamado  $\theta$ , temos antes da transformação que:

$$\begin{cases} A_1 = |\mathbf{A}| \cos \theta \\ A_2 = |\mathbf{A}| \sin \theta \\ A_3 = A_3 \end{cases}$$

Após a rotação, somamos o ângulo  $\phi$  nos argumentos de cada componente:

$$\begin{cases} A'_1 = |\mathbf{A}| \cos(\theta + \phi) \\ A'_2 = |\mathbf{A}| \sin(\theta + \phi) \\ A'_3 = A_3 \end{cases}$$

E desenvolvemos de modo que:

$$\begin{cases} A'_1 = |\mathbf{A}| \cos(\theta + \phi) = |\mathbf{A}|(\cos \theta \cos \phi - \sin \theta \sin \phi) = A_1 \cos \phi - A_2 \sin \phi \\ A'_2 = |\mathbf{A}| \sin(\theta + \phi) = |\mathbf{A}|(\sin \theta \cos \phi + \cos \theta \sin \phi) = A_2 \cos \phi + A_1 \sin \phi \\ A'_3 = A_3 \end{cases}$$

Com essas equações, podemos reescrever esse sistema matricialmente como sendo:

$$\begin{bmatrix} A'_1 \\ A'_2 \\ A'_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \end{bmatrix}$$

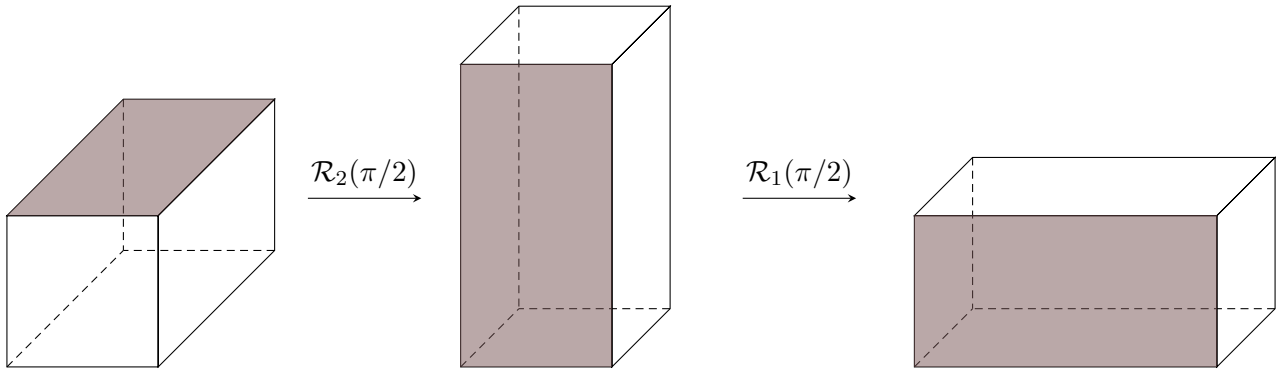
■



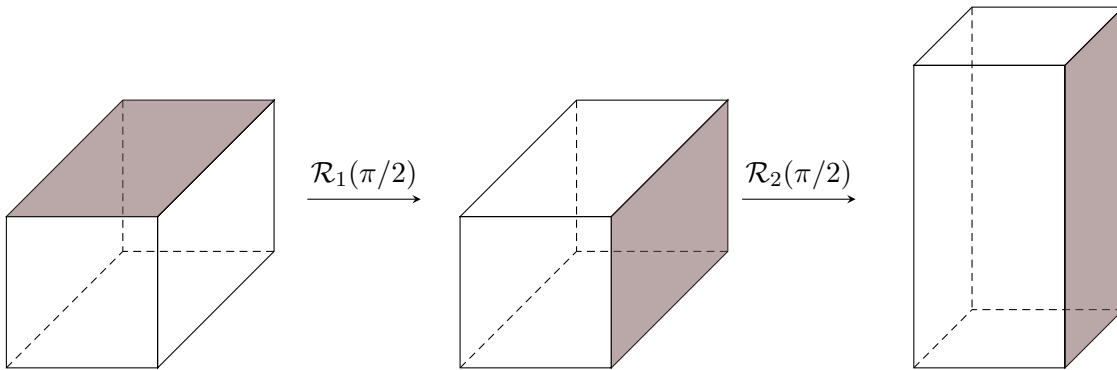
A matriz dessa transformação de rotação será chamada  $\mathcal{R}_3(\phi)$  (matriz de rotação em torno de  $\mathbf{e}_3$  de um ângulo  $\phi$ ). Por um raciocínio análogo, as matrizes de rotação em torno do eixo  $\mathbf{e}_1$  e  $\mathbf{e}_2$  também podem ser obtidas com facilidade:

$$\mathcal{R}_1(\phi) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \phi & -\sin \phi \\ 0 & \sin \phi & \cos \phi \end{bmatrix}, \mathcal{R}_2(\phi) = \begin{bmatrix} \cos \phi & 0 & \sin \phi \\ 0 & \cos \phi & 0 \\ -\sin \phi & 0 & \cos \phi \end{bmatrix}, \mathcal{R}_3(\phi) = \begin{bmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (1.4)$$

Uma propriedade imediata de percebermos é a de que a ordem com que as transformações de rotação ocorrem são de grande importância. Ilustrativamente, se tivermos um paralelepípedo com um lado pintado, podemos ver que uma rotação em torno de  $\mathbf{e}_1$  (no caso  $\mathcal{R}_1(\pi/2)$ ) seguida por uma rotação em torno de  $\mathbf{e}_2$  (no caso  $\mathcal{R}_2(\pi/2)$ ) não equivale a uma rotação em torno de  $\mathbf{e}_2$  seguida por uma em torno de  $\mathbf{e}_1$ :



**Figura 1.2:** Aplicação de uma rotação  $\mathcal{R}_2(\pi/2)$  seguida de outra rotação  $\mathcal{R}_1(\pi/2)$ .



**Figura 1.3:** Aplicação de uma rotação  $\mathcal{R}_1(\pi/2)$  seguida de outra rotação  $\mathcal{R}_2(\pi/2)$ .

Em termos do vetor  $\mathbf{A}$ , podemos descrever esta não-equivalência de rotações consecutivas da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &\xrightarrow{\mathcal{R}_1} \mathbf{A}' \xrightarrow{\mathcal{R}_2} \mathbf{A}'' \\ \mathbf{A} &\xrightarrow{\mathcal{R}_2} \mathbf{A}''' \xrightarrow{\mathcal{R}_1} \mathbf{A}'''' \end{aligned} \quad (1.5)$$

em que  $\mathbf{A} \neq \mathbf{A}''''$ . Perceba que o conceito das transformações consecutivas não poderem ser trocadas entre si (e resultarem no corpo na mesma posição) pode ser traduzido como a não comutação dessas matrizes:  $[\mathcal{R}_1, \mathcal{R}_2] \neq 0$ . Para descrevermos o operador de deslocamento infinitesimal angular, expandimos as funções seno e cosseno das matrizes de rotação até segunda ordem de uma série de Taylor,

obtemos:

$$\sin \varepsilon \approx \varepsilon \quad \& \quad \cos \varepsilon \approx 1 - \frac{\varepsilon^2}{2}$$

em que escrevemos  $\phi \rightarrow \varepsilon$  de forma a destacarmos o fato de estarmos trabalhando com uma grandeza angular infinitesimal. As matrizes de rotação infinitesimais serão dadas dessa forma por:

$$\mathcal{R}_1(\varepsilon) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} & -\varepsilon \\ 0 & \varepsilon & 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} \end{bmatrix}, \quad \mathcal{R}_2(\varepsilon) = \begin{bmatrix} 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} & 0 & \varepsilon \\ 0 & 1 & 0 \\ -\varepsilon & 0 & 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} \end{bmatrix} \quad (1.6)$$

e

$$\mathcal{R}_3(\varepsilon) = \begin{bmatrix} 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} & -\varepsilon & 0 \\ \varepsilon & 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (1.7)$$

O diagrama descrito anteriormente (1.5) pode ser traduzido infinitesimalmente nas equações

$$\begin{aligned} \mathbf{A}' &= \mathcal{R}_1(\varepsilon)\mathbf{A} \\ \mathbf{A}'' &= \mathcal{R}_2(\varepsilon)\mathbf{A}' = \mathcal{R}_2(\varepsilon)\mathcal{R}_1(\varepsilon)\mathbf{A} \\ \mathbf{A}''' &= \mathcal{R}_3(\varepsilon)\mathbf{A} \\ \mathbf{A}'''' &= \mathcal{R}_1(\varepsilon)\mathbf{A}''' = \mathcal{R}_1(\varepsilon)\mathcal{R}_2(\varepsilon)\mathbf{A} \end{aligned} \quad (1.8)$$

Calculando a diferença entre os vetores após as transformações:

$$\mathbf{A}'''' - \mathbf{A}'' = [\mathcal{R}_1(\varepsilon)\mathcal{R}_2(\varepsilon) - \mathcal{R}_2(\varepsilon)\mathcal{R}_1(\varepsilon)]\mathbf{A} = [\mathcal{R}_1(\varepsilon), \mathcal{R}_2(\varepsilon)]\mathbf{A}$$

Computemos esse comutador:

- $\mathcal{R}_1(\varepsilon)\mathcal{R}_2(\varepsilon)$ :

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} & -\varepsilon \\ 0 & \varepsilon & 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} & 0 & \varepsilon \\ 0 & 1 & 0 \\ -\varepsilon & 0 & 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} & 0 & -\varepsilon \\ \varepsilon^2 & 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} & \frac{\varepsilon^3}{2} - \varepsilon \\ \frac{\varepsilon^3}{2} - \varepsilon & \varepsilon & \frac{1}{4}(2 - \varepsilon^2)^2 \end{bmatrix} \\ &\approx \begin{bmatrix} 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} & 0 & -\varepsilon \\ \varepsilon^2 & 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} & -\varepsilon \\ -\varepsilon & \varepsilon & 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} \end{bmatrix} \end{aligned}$$

- $\mathcal{R}_2(\varepsilon)\mathcal{R}_1(\varepsilon)$ :

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} & 0 & \varepsilon \\ 0 & 1 & 0 \\ -\varepsilon & 0 & 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} & -\varepsilon \\ 0 & \varepsilon & 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} & \varepsilon^2 & \frac{\varepsilon^3}{2} - \varepsilon \\ 0 & 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} & -\varepsilon \\ -\varepsilon & \frac{\varepsilon^3}{2} - \varepsilon & \frac{1}{4}(2 - \varepsilon^2)^2 \end{bmatrix} \\ &\approx \begin{bmatrix} 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} & \varepsilon^2 & -\varepsilon \\ 0 & 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} & -\varepsilon \\ -\varepsilon & \varepsilon & 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} \end{bmatrix} \end{aligned}$$

em que desprezamos termos de ordem maior que  $\varepsilon^2$ . Portanto concluímos que

$$\begin{aligned} [\mathcal{R}_1(\varepsilon), \mathcal{R}_2(\varepsilon)] &= \begin{bmatrix} 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} & 0 & -\varepsilon \\ \varepsilon^2 & 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} & -\varepsilon \\ -\varepsilon & \varepsilon & 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} & \varepsilon^2 & -\varepsilon \\ 0 & 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} & -\varepsilon \\ -\varepsilon & \varepsilon & 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} 0 & -\varepsilon^2 & 0 \\ \varepsilon^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

Como é possível perceber, essa matriz é equivalente a  $\mathcal{R}_3(\varepsilon^2)$  subtraída a matriz identidade:

$$\mathcal{R}_3(\varepsilon^2) = \begin{bmatrix} 1 - \frac{\varepsilon^4}{2} & -\varepsilon^2 & 0 \\ \varepsilon^2 & 1 - \frac{\varepsilon^4}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \approx \begin{bmatrix} 1 & -\varepsilon^2 & 0 \\ \varepsilon^2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \mathbb{1} + [\mathcal{R}_1(\varepsilon), \mathcal{R}_2(\varepsilon)]$$

$$[\mathcal{R}_1(\varepsilon), \mathcal{R}_2(\varepsilon)] = \mathcal{R}_3(\varepsilon^2) - \mathbb{1} \quad (1.9)$$

Agora somos capazes de definir o operador de deslocamento infinitesimal angular. Os operadores/matrizes relacionados a rotações infinitesimais são  $\hat{\mathcal{R}}_j(\varepsilon)$ ,  $j = 1, 2, 3$ , e usando a notação  $\varepsilon \rightarrow d\phi$  identificamos conforme (1.2):

$$\hat{\mathcal{R}}_i(d\phi) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{G}}_i d\phi$$

Perceba que a partir desse ponto comecei a escrever as matrizes de rotação com a notação típica de operadores  $\mathcal{R}_i \rightarrow \hat{\mathcal{R}}_i$ , mesmo que seja o mesmo objeto matemático. Isso foi feito de modo a vinculá-lo com o operador gerador  $\hat{\mathcal{G}}_i$ .

Assim como quando tratamos dos outros exemplos de operadores de deslocamento infinitesimal, sabemos que  $\hat{\mathcal{U}}(d\alpha) = \hat{\mathcal{R}}_i(d\phi)$  é adimensional. Para que isso seja cumprido,  $\hat{\mathcal{G}}$  tem de ter a mesma unidade de  $\hbar$ , que corresponde à de momento angular. Chamemos portanto o operador  $\hat{\mathcal{G}}_i = \hat{J}_i$  de momento angular (não identificando-o como orbital ou de spin), obtendo o operador de rotação infinitesimal:

$$\hat{\mathcal{R}}_i(d\phi) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \hat{J}_i d\phi \quad (1.10)$$

Essa nova forma dos operadores (1.6) e (1.7) deve assim como a definição matricial original seguir a relação (1.9), usando (1.10) nessa equação usando a notação de  $\varepsilon$  novamente:

- $\hat{\mathcal{R}}_1(\varepsilon)\hat{\mathcal{R}}_2(\varepsilon)$ :

$$\left( \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \hat{J}_1 \varepsilon \right) \left( \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \hat{J}_2 \varepsilon \right) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \hat{J}_2 \varepsilon - \frac{i}{\hbar} \hat{J}_1 \varepsilon - \frac{1}{\hbar^2} \hat{J}_1 \hat{J}_2 \varepsilon^2$$

- $\hat{\mathcal{R}}_2(\varepsilon)\hat{\mathcal{R}}_1(\varepsilon)$ :

$$\left( \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \hat{J}_2 \varepsilon \right) \left( \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \hat{J}_1 \varepsilon \right) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \hat{J}_1 \varepsilon - \frac{i}{\hbar} \hat{J}_2 \varepsilon - \frac{1}{\hbar^2} \hat{J}_2 \hat{J}_1 \varepsilon^2$$

Subtraindo a segunda da primeira e igualando ao lado direito de (1.9):

$$[\hat{\mathcal{R}}_1(\varepsilon), \hat{\mathcal{R}}_2(\varepsilon)] = -\frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} [\hat{J}_1, \hat{J}_2] = \hat{\mathcal{R}}_3(\varepsilon) - \mathbb{1} = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \hat{J}_3 \varepsilon^2 - \mathbb{1} = -\frac{i}{\hbar} \hat{J}_3 \varepsilon^2$$

$$[\hat{J}_1, \hat{J}_2] = i\hbar \hat{J}_3 \quad (1.11)$$

que corresponde a um dos mesmos comutadores obtidos anteriormente para o momento angular orbital clássico ao quantizarmos  $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$  e utilizarmos o comutador posição momento. Perceba que nossa dedução não partimos de nenhuma dessas equações nem usamos o espaço de rotações usual do momento angular orbital  $(\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k})$ . Consequentemente, nossa abordagem por meio dos operadores de rotação infinitesimal foi mais geral e pode abranger diretamente o spin, que não se relaciona com  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{p}$  nem o espaço de rotações usual.

Perceba que a relação (1.9) poderia ser construída permutando-se os valores  $i = 1, 2, 3$ , e gerando os outros comutadores entre os operadores de momento angular derivados anteriormente para o momento angular orbital:

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{J}_k \quad (1.12)$$

A partir dos comutadores (1.12) podemos obter toda a teoria de momento angular encontrada anteriormente, como pincelaremos a seguir. Como  $\hat{\mathbf{J}}$  não comuta com suas componentes, usando os mesmos cálculos empregados nas deduções relacionadas ao momento angular orbital, podemos mostrar que ao escolhermos  $\hat{\mathbf{J}}^2$  ao invés de  $\hat{\mathbf{J}}$ , temos que este comuta com todas as componentes  $J_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ :

$$[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_i] = 0 \quad (1.13)$$

Definindo  $|j, m_j\rangle$  como os autoestados de  $\hat{\mathbf{J}}^2$  e  $\hat{J}_3$ , pelos mesmos argumentos usados para o momento angular orbital:

$$\hat{J}_3 |j, m_j\rangle = \hbar m_j |j, m_j\rangle \quad \& \quad \hat{\mathbf{J}}^2 |j, m_j\rangle = \hbar^2 j(j+1) |j, m_j\rangle \quad (1.14)$$

➤ Não confunda a notação aqui empregada para expressar o momento angular generalizado  $\hat{\mathbf{J}}$  com a que será utilizada/já foi utilizada para o momento angular total  $\hat{\mathbf{J}}!!!$  Os números quânticos  $j$  e  $m_j$  aqui também não representarão os relacionados ao momento angular total.

Por fim, os operadores de levantamento de momento angular também podem aqui serem estendidos dos utilizados ao tratarmos do momento angular orbital:

$$\hat{J}_+ = \hat{J}_1 + i\hat{J}_2 \quad \& \quad \hat{J}_- = \hat{J}_1 - i\hat{J}_2 \quad (1.15)$$

assim como todos os seus comutadores e propriedades. Com essa nova abordagem, podemos tratar de qualquer tipo de momento angular sem nos preocuparmos com furos em nosso raciocínio (como ocorreu ao tratarmos o spin como momento angular orbital sem qualquer explicação). Esse tratamento do operador de momento angular pode ser usado não só para momento angular orbital  $\hat{\mathbf{L}}$  e spin  $\hat{\mathbf{S}}$  mas também o momento angular total  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$  (como é evidente de sua definição) ou espaços de spin particulares como o do *isospin*  $\mathcal{I}$  (cuja utilidade se relaciona por exemplo ao estudo de partículas que se distinguem fisicamente praticamente pela carga, como o próton e o nêutron).

## 1.2 Comutadores do operador soma de momento angular

► A partir deste ponto, dado que já foi estabelecido que estamos trabalhando num espaço vetorial arbitrário, voltamos à notação de coordenadas  $(x, y, z)$ , deixando claro que não estamos mais lidando com o espaço de coordenadas espaciais usual.

Vamos agora definir o operador  $\hat{\mathbf{J}}$  como sendo o operador soma de momentos angulares, de modo que  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2$ , em que  $\hat{\mathbf{J}}_1$  e  $\hat{\mathbf{J}}_2$  não necessariamente pertencem ao mesmo espaço de Hilbert. Uma pergunta fundamental é: Como operar o  $\hat{\mathbf{J}}$ ? Podemos resolver isso analisando os comutadores classicamente, ou seja:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{J}} &= (\hat{J}_{1x} + \hat{J}_{2x})\mathbf{e}_x + (\hat{J}_{1y} + \hat{J}_{2y})\mathbf{e}_y + (\hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z})\mathbf{e}_z \\ \hat{J}^2 &= (\hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2)^2 = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + 2\hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \hat{\mathbf{J}}_2\end{aligned}$$

Lembrando que se quisermos desenvolver as contas quanticamente, teríamos que saber como  $\hat{J}_{1x}$ ,  $\hat{J}_{2x}$ ,  $\hat{J}_{1y}$  e  $\hat{J}_{2y}$  comutam, porém se supormos que conhecemos  $\hat{J}_{1z}$  e  $\hat{J}_{2z}$ , não temos como fazer a medida desses outros 4 operadores, o que gera várias dificuldades e nuances no cálculo. Dessa forma, trataremos neste capítulo somente do caso em que  $[\hat{\mathbf{J}}_1, \hat{\mathbf{J}}_2] = 0$ .

Note que podemos escrever  $2\hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \hat{\mathbf{J}}_2$ , pois assumimos que  $[\hat{\mathbf{J}}_1, \hat{\mathbf{J}}_2] = 0$ . Os comutadores conhecidos são (1.12) e (1.13), e queremos saber se o operador de soma se comporta como um operador de momento angular (intuitivamente, podemos pensar que sim, porém não é trivial assumir isso caso os espaços de Hilbert sejam diferentes, tal como  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{L}}$ ), portanto, podemos analisar os comutadores.

$$\begin{aligned}[\hat{J}_x, \hat{J}_y] &= [\hat{J}_{1x} + \hat{J}_{2x}, \hat{J}_{1y} + \hat{J}_{2y}] \\ &= [\hat{J}_{1x}, \hat{J}_{1y}] + [\hat{J}_{1x}, \hat{J}_{2y}] + [\hat{J}_{2x}, \hat{J}_{1y}] + [\hat{J}_{2x}, \hat{J}_{2y}] \\ &= i\hbar\hat{J}_{1z} + 0 + 0 + i\hbar\hat{J}_{2z} \\ &= i\hbar(\hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}) \\ &= i\hbar\hat{J}_z\end{aligned}$$

✓

$$\begin{aligned}[\hat{J}^2, \hat{J}_z] &= [\hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + 2\hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \hat{\mathbf{J}}_2, \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}] \\ &= \underbrace{[\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}]}_{=0} + \underbrace{[\hat{J}_2^2, \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}]}_{=0} + 2[\hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \hat{\mathbf{J}}_2, \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}] \\ &= 2([\hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \hat{\mathbf{J}}_2, \hat{J}_{1z}] + [\hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \hat{\mathbf{J}}_2, \hat{J}_{2z}]) \\ &= 2([\hat{\mathbf{J}}_1, \hat{J}_{1z}] \cdot \hat{\mathbf{J}}_2 + \hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \underbrace{[\hat{\mathbf{J}}_2, \hat{J}_{1z}]}_{=0} + [\hat{\mathbf{J}}_2, \hat{J}_{2z}] \cdot \hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2 \cdot \underbrace{[\hat{\mathbf{J}}_1, \hat{J}_{2z}]}_{=0}) \\ &= 2([\hat{\mathbf{J}}_1, \hat{J}_{1z}] \cdot \hat{\mathbf{J}}_2 + [\hat{\mathbf{J}}_2, \hat{J}_{2z}] \cdot \hat{\mathbf{J}}_1) \\ &= 2\left[(\hat{J}_{1x}\mathbf{e}_x + \hat{J}_{1y}\mathbf{e}_y + \hat{J}_{1z}\mathbf{e}_z, \hat{J}_{1z}) \cdot (\hat{J}_{2x}\mathbf{e}_x + \hat{J}_{2y}\mathbf{e}_y + \hat{J}_{2z}\mathbf{e}_z) + \right. \\ &\quad \left. + (\hat{J}_{2x}\mathbf{e}_x + \hat{J}_{2y}\mathbf{e}_y + \hat{J}_{2z}\mathbf{e}_z, \hat{J}_{2z}) \cdot (\hat{J}_{1x}\mathbf{e}_x + \hat{J}_{1y}\mathbf{e}_y + \hat{J}_{1z}\mathbf{e}_z)\right] \\ &= 2\left[(-i\hbar\hat{J}_{1y}\mathbf{e}_x + i\hbar\hat{J}_{1x}\mathbf{e}_y) \cdot (\hat{J}_{2x}\mathbf{e}_x + \hat{J}_{2y}\mathbf{e}_y + \hat{J}_{2z}\mathbf{e}_z) + \right. \\ &\quad \left. + (-i\hbar\hat{J}_{2y}\mathbf{e}_x + i\hbar\hat{J}_{2x}\mathbf{e}_y) \cdot (\hat{J}_{1x}\mathbf{e}_x + \hat{J}_{1y}\mathbf{e}_y + \hat{J}_{1z}\mathbf{e}_z)\right] \\ &= 2i\hbar(-\hat{J}_{1y}\hat{J}_{2x} + \hat{J}_{1x}\hat{J}_{2y} - \hat{J}_{2y}\hat{J}_{1x} + \hat{J}_{2x}\hat{J}_{1y}) \\ &= 0\end{aligned}$$

✓

Logo, mesmo  $\hat{J}_1$  e  $\hat{J}_2$  estando em espaços de Hilbert diferentes, a soma desses operadores ainda será descrita pela álgebra de momentos angulares, ou seja, nos moldes do que foi mostrado no início do capítulo, tal que equações similares às contidas em (1.14) serão satisfeitas obrigatoriamente.

Façamos então um pequena análise sobre o que foi discutido acima. Em relação ao vetor  $\hat{\mathbf{J}}_1$ , as medidas simultâneas que podem ser feitas são  $\hat{J}_1^2$  e  $\hat{J}_{1z}$ , pois o comutador entre estes é nulo. Para  $\hat{\mathbf{J}}_2$ , a situação é a mesma, ou seja, as medidas que podem ser feitas simultaneamente são entre os operadores  $\hat{J}_2^2$  e  $\hat{J}_{2z}$ . Além disso, podemos medir esses 4 operadores simultaneamente sem problemas, tendo em mente que cada vetor é independente do outro, ou até mesmo pertencem a espaços de Hilbert diferentes, sendo assim o comutador entre eles sempre será nulo. Agora em relação ao operador  $\hat{\mathbf{J}}$ , precisamos determinar se é ou não possível medi-lo juntamente com os outros, ou melhor, se os operadores  $\hat{J}^2$  e  $\hat{J}_z$  comutam com os anteriores. Para resolver esse problema, temos que determinar como os operadores funcionam.

$$\begin{aligned} [\hat{J}_1^2, \hat{J}_z] &= [\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}] \\ &\stackrel{|}{=} [\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}] + [\hat{J}_1^2, \hat{J}_{2z}] \\ &\stackrel{|}{=} 0 \end{aligned}$$

✓

$$\begin{aligned} [\hat{J}_2^2, \hat{J}_z] &= [\hat{J}_2^2, \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}] \\ &\stackrel{|}{=} [\hat{J}_2^2, \hat{J}_{1z}] + [\hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}] \\ &\stackrel{|}{=} 0 \end{aligned}$$

✓

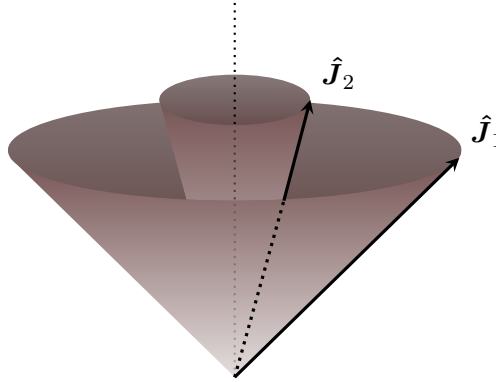
$$\begin{aligned} [\hat{J}_{1z}, \hat{J}_z] &= [\hat{J}_{1z}, \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}] \\ &\stackrel{|}{=} [\hat{J}_{1z}, \hat{J}_{1z}] + [\hat{J}_{1z}, \hat{J}_{2z}] \\ &\stackrel{|}{=} 0 \end{aligned}$$

✓

$$\begin{aligned} [\hat{J}_{2z}, \hat{J}_z] &= [\hat{J}_{2z}, \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}] \\ &\stackrel{|}{=} [\hat{J}_{2z}, \hat{J}_{1z}] + [\hat{J}_{2z}, \hat{J}_{2z}] \\ &\stackrel{|}{=} 0 \end{aligned}$$

✓

Analisando geometricamente o que falta, temos que se  $\hat{\mathbf{J}}_1$  e  $\hat{\mathbf{J}}_2$  forem determinados tal que:



**Figura 1.4:** Esboço de dois vetores de momento angular e suas possibilidades de se somarem.

A soma entre os vetores não é constante. É fácil ver isso utilizando a regra do paralelogramo para duas posições diferentes de cada vetor. Note que a componente  $z$  de cada vetor continua a mesma, tal que a soma dessa componente não muda, independente da orientação  $x, y$  do vetor, ou seja, esperamos que a componente  $z$  de cada vetor comute, que é exatamente o que vemos nas equações

acima. Calculando então os últimos comutadores, temos:

$$\begin{aligned}
 [\hat{J}^2, \hat{J}_1^2] &= [\hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + 2\hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \hat{\mathbf{J}}_2, \hat{J}_1^2] = \underbrace{[\hat{J}_1^2, \hat{J}_1^2]}_{=0} + \underbrace{[\hat{J}_2^2, \hat{J}_1^2]}_{=0} + 2[\hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \hat{\mathbf{J}}_2, \hat{J}_1^2] \\
 &= 2\left([\hat{\mathbf{J}}_1, \hat{J}_1^2] \cdot \hat{\mathbf{J}}_2 + \hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \underbrace{[\hat{\mathbf{J}}_2, \hat{J}_1^2]}_{=0}\right) \\
 &= 2\left[(\hat{J}_{1x}\mathbf{e}_x + \hat{J}_{1y}\mathbf{e}_y + \hat{J}_{1z}\mathbf{e}_z, \hat{J}_1^2) \cdot (\hat{J}_{2x}\mathbf{e}_x + \hat{J}_{2y}\mathbf{e}_y + \hat{J}_{2z}\mathbf{e}_z)\right] \\
 &= 2\left([\hat{J}_{1x}, \hat{J}_1^2]\hat{J}_{2x} + [\hat{J}_{1y}, \hat{J}_1^2]\hat{J}_{2y} + [\hat{J}_{1z}, \hat{J}_1^2]\hat{J}_{2z}\right) \\
 &= 0
 \end{aligned}$$

O mesmo vale se trocarmos o operador  $\hat{J}_1^2$  por  $\hat{J}_2^2$ , pois será simplesmente uma troca de índices. Por fim:

$$\begin{aligned}
 [\hat{J}^2, \hat{J}_{1z}] &= [\hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + 2\hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \hat{\mathbf{J}}_2, \hat{J}_{1z}] \\
 &= [\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}] + [\hat{J}_2^2, \hat{J}_{1z}] + 2[\hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \hat{\mathbf{J}}_2, \hat{J}_{1z}] \\
 &= 2[\hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \hat{\mathbf{J}}_2, \hat{J}_{1z}] \\
 &= 2\left([\hat{\mathbf{J}}_1, \hat{J}_{1z}] \cdot \hat{\mathbf{J}}_2 + \hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \underbrace{[\hat{\mathbf{J}}_2, \hat{J}_{1z}]}_{=0}\right) \\
 &= 2[\hat{\mathbf{J}}_1, \hat{J}_{1z}] \cdot \hat{\mathbf{J}}_2 \\
 &= 2[\hat{J}_{1x}\mathbf{e}_x + \hat{J}_{1y}\mathbf{e}_y + \hat{J}_{1z}\mathbf{e}_z, \hat{J}_{1z}] \cdot (\hat{J}_{2x}\mathbf{e}_x + \hat{J}_{2y}\mathbf{e}_y + \hat{J}_{2z}\mathbf{e}_z) \\
 &= 2\left([\hat{J}_{1x}, \hat{J}_{1z}]\hat{J}_{2x} + [\hat{J}_{1y}, \hat{J}_{1z}]\hat{J}_{2y} + [\hat{J}_{1z}, \hat{J}_{1z}]\hat{J}_{2z}\right) \\
 &= 2i\hbar(-\hat{J}_{1y}\hat{J}_{2x} + \hat{J}_{1x}\hat{J}_{2y}) \neq 0
 \end{aligned}$$

Vemos portanto que o comutador não é nulo, de modo que não podemos medir simultaneamente  $\hat{J}^2$  e  $\hat{J}_{1z}$  ou então  $\hat{J}^2$  e  $\hat{J}_{2z}$  (por cálculo análogo). Resumidamente, podemos criar uma pequena tabela que podemos separar de modo simples o que todas essas contas significam.

Tabela de medidas simultâneas					
$\hat{J}_1^2$	$\hat{J}_{1z}$	$\hat{J}_2^2$	$\hat{J}_{2z}$	$\hat{J}^2$	$\hat{J}_z$
✓	✓	✓	✓	×	–
✓	×	✓	×	✓	✓

Nessa tabela existem muitas informações acopladas que iremos desenvolver melhor. Vamos supor que construímos um equipamento para medidas experimentais de observáveis relacionados a momentos angulares, na construção deste, o intuito é medir simultaneamente as quantidades relacionadas com  $\hat{\mathbf{J}}_1$  e  $\hat{\mathbf{J}}_2$  de forma simultânea. Para este caso, a primeira linha da tabela é a única que descreve essa possibilidade, de modo que os ✓ representam as quantidades que podem ser medidas juntas e o × o que não pode. O traço – implica que como consequência de saber  $\hat{J}_{1z}$  e  $\hat{J}_{2z}$ , é trivial calcular  $\hat{J}_z$ . Experimentos que seguem essas características possuem uma base chamada “base desacoplada”, na qual representamo-a por:

$$|\phi\rangle = |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle$$

Agora vamos supor que estamos interessados no operador soma  $\hat{\mathbf{J}}$ . As componentes relacionadas a ele que podem ser medidas não incluem os operadores  $\hat{J}_{1z}$  e  $\hat{J}_{2z}$ , pois mesmo sabendo o que é  $\hat{J}_z$ , não é possível saber qual combinação desses 2 operadores que geram a soma, portanto apenas a segunda

linha da tabela é satisfeita. A base que representa essa categoria de experimento é chamada “*base acoplada*”, representada por:

$$|\psi\rangle = |j, m, j_1, j_2\rangle$$

O fato dos 6 operadores não comutarem todos entre si gera esses 2 tipos de base, de modo que **não existe uma única base que faça todos os operadores comutarem!** No entanto existem mecanismos matemáticos que relacionam uma base com a outra, que são os chamados “*coeficientes de Clebesh-Gordan*”, que trataremos na seção seguinte. Antes de prosseguirmos, podemos dar um pequeno exemplo.

### Exemplo 1.1 Sistema de dois elétrons de spin 1/2

Tratando de elétrons, estamos falando de férmions de spin 1/2, ou seja, cada um é descrito por seus respectivos  $s_i$  e  $m_i$ , e satisfazem o princípio de exclusão de Pauli. Além disso, o vetor de estado deve ser sempre antissimétrico, sendo a parte espacial sempre contrária a parte de spin. Para cada elétron, temos:

$$s_1 = \frac{1}{2} \quad m_1 = \pm \frac{1}{2} \quad \& \quad s_2 = \frac{1}{2} \quad m_2 = \pm \frac{1}{2}$$

Como foi dito o vetor de espaço é tratado por duas partes:

$$|\Phi\rangle = |\text{espacial}\rangle \otimes |\text{spin}\rangle$$

onde  $\otimes$  representa o produto tensorial de dois elementos de espaços vetoriais diferentes, nesse caso, espaços de Hilbert. Olhando só para parte de spin, temos as seguintes opções:

- Parte de spin simétrica:

$$\begin{aligned} s = 1, m = 1 &\mapsto |\text{spin}\rangle = \left|+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right\rangle_1 \otimes \left|+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right\rangle_2 = \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \\ s = 1, m = -1 &\mapsto |\text{spin}\rangle = \left|+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle_1 \otimes \left|+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle_2 = \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle \\ s = 1, m = 0 &\mapsto |\text{spin}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \left|+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right\rangle_1 \otimes \left|+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle_2 + \left|+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle_1 \otimes \left|+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right\rangle_2 \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle + \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \right) \end{aligned}$$

- Parte de spin antissimétrica:

$$\begin{aligned} s = 0, m = 0 &\mapsto |\text{spin}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \left|+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right\rangle_1 \otimes \left|+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle_2 - \left|+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle_1 \otimes \left|+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right\rangle_2 \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle - \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \right) \end{aligned}$$

Esse exemplo nos mostra que como utilizar a base desacoplada para descrever a parte de spin de um sistema de dois elétrons, ou seja  $|\text{spin}\rangle$  satisfaz as propriedades que seguem a base  $|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle$ , em que  $j_i$  seria agora  $s_i$ .



### 1.3 Coeficientes de Clebsch-Gordan

Primeiramente vamos estabelecer a relação entre  $m$  (associado à  $\hat{J}_z$ ),  $m_1$  (associado à  $\hat{J}_{1z}$ ) e  $m_2$  (associado à  $\hat{J}_{2z}$ ) e  $j$  (associado à  $\hat{J}^2$ ),  $j_1$  (associado à  $\hat{J}_1^2$ ) assim como a entre  $j_2$  (associado à  $\hat{J}_2^2$ ). Como  $\hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}$ , podemos diretamente escrever que

$$m = m_1 + m_2 \quad (1.16)$$

Contudo para  $j$ ,  $j_1$  e  $j_2$  o mesmo não pode ser feito. Como vimos na seção anterior, o módulo do operador soma de momento angular pode variar, o que implica não ser possível estabelecer uma relação simples como (1.16). O que pode ser feito é indicarmos o intervalo em que  $j$  estará contido. Para isso podemos pensar que em termo de vetores clássicos com a relação triangular:

$$||\mathbf{A}| - |\mathbf{B}|| \leq |\mathbf{A} + \mathbf{B}| \leq |\mathbf{A}| + |\mathbf{B}|$$

que intuitivamente significa que a maior soma possível ocorre quando os vetores  $\hat{\mathbf{J}}_1$  e  $\hat{\mathbf{J}}_2$  estão perfeitamente alinhados consecutivamente na mesma direção e a menor quando estão da mesma forma porém em direções opostas:

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2 \quad (1.17)$$

► Note que  $j_1$  não é o módulo de  $\hat{\mathbf{J}}_1$  assim como  $j_2$  não é o módulo de  $\hat{\mathbf{J}}_2$ , portanto a relação acima serve apenas de intuição. A demonstração para esse intervalo pode ser vista de fato na referência [11] no capítulo 7, Exemplo 7.2.

Pensemos agora na dimensão das bases desacoplada e acoplada. Para a desacoplada, sabemos que a dimensão estará relacionada com as possibilidades de  $-j_1 \leq m_1 \leq j_1$  e  $-j_2 \leq m_2 \leq j_2$ . Como o número dessas possibilidades de  $m_1$  e  $m_2$  são  $2j_1 + 1$  e  $2j_2 + 1$  respectivamente, o número de estados  $|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle$  será para um  $j_1$  e  $j_2$  fixos,

$$N_d = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) \quad (1.18)$$

Já a acoplada, como  $-j \leq m \leq j$  e portanto o número de possibilidades de  $m$  será  $2j + 1$  para um  $j$  fixo. Considerando todas as possibilidades de  $j$ , podemos escrever a dimensão da base  $\{|j, m, j_1, j_2\rangle\}$  como

$$N_a = \sum_{j=j_{\min}}^{j_{\max}} (2j + 1)$$

O conhecimento do intervalo (1.17) nos permite conferir que as bases desacoplada e acoplada tem a mesma dimensão. Supondo sem perda de generalidade que  $j_1 \geq j_2$ , temos que:

$$\begin{aligned} N_a &= \sum_{j=j_1-j_2}^{j_1+j_2} (2j + 1) \\ &= \frac{1}{2} [2(j_1 + j_2) + 1 + 2(j_1 - j_2) + 1] \cdot [j_1 + j_2 - (j_1 - j_2) + 1] \\ &= \frac{1}{2} (4j_1 + 2)(2j_2 + 1) \\ &= (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) \\ &= N_d \end{aligned}$$

em que foi utilizado o fato de termos uma soma de progressão aritmética. Estabelecemos aqui portanto que as bases tem o mesmo número de autoestados, resta-nos saber como podemos relacionar os autoestados de uma com os da outra.

➤ A partir desse ponto será adotada a notação

$$|j, m, j_1, j_2\rangle \rightarrow |j, m\rangle$$

de modo a diminuir a poluição visual ao trabalharmos com as base desacoplada e acoplada.

Como ambas as bases de soma de momento angular tem a mesma dimensão, podemos escrever a acoplada como combinação dos autoestados da desacoplada da seguinte forma

$$|j, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} C |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle$$

Note que para os coeficientes em que  $m_1 + m_2$  não for  $m$  serão nulos. Usando um projetor com  $j_1$  e  $j_2$  fixos, escrevemos

$$|j, m\rangle = \mathbb{1} |j, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle \langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j, m\rangle$$

identificando os chamados coeficientes de Clebsch-Gordan

$$C_{m_1, m_2}^{j, m} = \langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j, m\rangle \quad (1.19)$$

cuja utilidade está em relacionar os estados acoplados aos desacoplados.

### Exemplo 1.2 Coeficientes de Clebsch-Gordan do exemplo anterior

Baseando-se exemplo anterior em que lidamos com um sistema de dois elétrons (spin  $1/2$ ), obtemos os coeficientes de Clebsch-Gordan:

- Parte de spin simétrica:

$$\begin{aligned} s = 1, m = 1 &\mapsto |1, 1\rangle = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle \Rightarrow C_{1/2, 1/2}^{1, 1} = 1 \\ s = 1, m = -1 &\mapsto |1, -1\rangle = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \left\langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle \\ &\Rightarrow C_{-1/2, -1/2}^{1, -1} = 1 \end{aligned}$$

Para a última possibilidade simétrica, deduzida no exemplo anterior, usamos o operador de projeção como

$$\mathbb{1} = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right| \quad (1.20)$$

e obtemos

$$s = 1, m = 0 \mapsto C_{1/2, -1/2}^{1, 0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \text{ e } C_{-1/2, 1/2}^{1, 0} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

- Parte de spin anti-simétrica:

Para a única possibilidade anti-simétrica deduzida no exemplo anterior usamos o operador de projeção (1.20) novamente, obtendo

$$s = 0, m = 0 \mapsto C_{1/2, -1/2}^{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \text{ e } C_{-1/2, 1/2}^{1,0} = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

No exemplo fomos capazes de adquirir os coeficientes de Clebsch-Gordan de maneira rápida dado a simplicidade do sistema. De que maneira podemos obter os coeficientes de Clebsch-Gordan de forma mais algorítmica? Podemos obtê-los com os seguintes passos:

- **Primeiro passo** : Conferimos quais possibilidades geram  $m \neq m_1 + m_2$ , como sabemos, os coeficientes de Clebsch-Gordan associados à esses casos serão nulos.
- **Segundo passo** : Escolhemos um autoestado conveniente e aplicamos os operadores de escada

$$\hat{J}_{\pm} |j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |j, m \pm 1\rangle$$

de forma a trocarmos o número quântico  $m$  para um coeficiente que ainda precisamos obter.

- **Terceiro passo** : Utilizar a ortonormalidade entre autoestados para obter os coeficientes restantes, que geralmente envolverá trocarmos o  $j$  (como os operadores de levantamento e abaixamento não são capazes de alterá-lo).

Notemos também que o módulo quadrado dos coeficientes deve somar 1 conforme a normalização dos autoestados  $|j, m\rangle$ :

$$\langle j, m | j, m \rangle = \sum_{m_1, m_2} |C_{m_1, m_2}^{j, m}|^2 = 1 \quad (1.21)$$

Podemos a partir daqui escolher os coeficientes de Clebsch-Gordan como reais. Note que com a normalização se torna evidente que o módulo dos coeficientes de Clebsch-Gordan ao quadrado representam as probabilidades de se ter uma medida em um autoestado da base desacoplada. Para que fique claro como o algoritmo funciona, busquemos alguns exemplos:

### Exemplo 1.3 Sistema com $j_1 = 1/2$ e $j_2 = 1/2$

Para  $j_1 = 1/2$  e  $j_2 = 1/2$  temos que

$$-\frac{1}{2} \leq m_1 \leq \frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \leq m_2 \leq \frac{1}{2}$$

e portanto tanto  $m_1$  quanto  $m_2$  podem assumir apenas os valores  $\pm 1/2$ . O número quântico  $j$ , conforme (1.17) deve ser

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \leq j \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ 0 \leq j \leq 1 \end{aligned}$$

o que, como  $-j \leq m \leq j$  implica que  $m$  pode assumir os valores  $-1, 0, 1$  para  $j = 1$  e  $0$  para

$j = 0$ . Para trabalharmos com nosso algoritmo, escrevemos uma tabela em que cada entrada representará um coeficiente de Clebsch-Gordan:

Coeficientes de Clebsch-Gordan					
$m_1$	$m_2$	Sistema $j_1 = \frac{1}{2}$ e $j_2 = \frac{1}{2}$			
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	×	×	×
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	×		×	
$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	×		×	
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	×	×	1	×
$j$		1	1	1	0
$m$		1	0	-1	0

Nela, escrevemos os valores de  $m_1$  em ordem de maior para menor e completamos com  $m_2$  até termos todas as linhas cheias (o número de linhas das colunas de  $m_1$  e  $m_2$  é  $N_d$  (1.18)) e da mesma maneira  $m$  é colocado de maior para menor e completamos os  $j$ 's de cada  $m$ . Conforme nosso algoritmo, começamos zerando os coeficientes em que  $m \neq m_1 + m_2$  (já marcados com  $\times$ ). Depois disso, podemos perceber que duas colunas tem apenas um coeficiente restante, como (1.21) deve ser válido, esses coeficientes tem de ser 1. Sobram dessa forma apenas quatro coeficientes:  $C_{1/2,-1/2}^{1,0}$ ,  $C_{-1/2,1/2}^{1,0}$ ,  $C_{1/2,-1/2}^{0,0}$  e  $C_{-1/2,1/2}^{0,0}$ . Para os dois primeiros, usamos o segundo passo. Escolhemos como autoestado conveniente  $|1, 1\rangle = \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle$  dado que já o conhecemos e para ele basta aplicarmos o operador de abaixamento uma única vez:

$$\begin{aligned}
 \hat{J}_- |1, 1\rangle &= \hbar\sqrt{2} |1, 0\rangle = (\hat{J}_{1-} + \hat{J}_{2-}) \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \\
 &= \hat{J}_{1-} \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle + \hat{J}_{2-} \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \\
 &= \hbar \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle + \hbar \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle
 \end{aligned}$$

portanto

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle$$

e

$$C_{1/2,-1/2}^{1,0} = C_{-1/2,1/2}^{1,0} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Os dois coeficientes restantes não podem ser obtidos usando operadores de levantamento ou abaixamento, pois há uma mudança em  $j$ . Para  $C_{0,0,1/2,-1/2}$  e  $C_{0,0,-1/2,1/2}$  devemos portanto usar o terceiro passo, a ortonormalidade dos autoestados. Se escrevermos  $|0, 0\rangle$  como a combinação linear

$$|0, 0\rangle = A \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle + B \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle$$

aplicando  $\langle 0, 0|$  temos a equação

$$\langle 0, 0|0, 0\rangle = |A|^2 + |B|^2 = 1$$

e aplicando o autoestado já deduzido  $\langle 1, 0|$

$$\begin{aligned}\langle 1, 0|0, 0\rangle &= 0 \\ &= \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \left\langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right| + \frac{1}{\sqrt{2}} \left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right| \right) \left( A \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + B \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} B + \frac{1}{\sqrt{2}} A\end{aligned}$$

portanto

$$A = -B$$

aplicando essa relação à que obtivemos da normalização:

$$2|A|^2 = 1 \Rightarrow A = \frac{1}{\sqrt{2}} \Rightarrow B = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

nos permitindo concluir que

$$C_{1/2, -1/2}^{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \text{ e } C_{-1/2, 1/2}^{0,0} = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

Podemos sumarizar as informações obtidas completando a tabela:

Coeficientes de Clebsch-Gordan					
$m_1$	$m_2$	Sistema $j_1 = \frac{1}{2}$ e $j_2 = \frac{1}{2}$			
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	$\times$	$\times$	$\times$
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\times$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\times$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\times$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\times$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\times$	$\times$	1	$\times$
$j$		1	1	1	0
$m$		1	0	-1	0

#### Exemplo 1.4 Sistema com $j_1 = 1$ e $j_2 = 1/2$

Como o processo de obtenção de cada coeficiente já foi feito em detalhe no exemplo anterior, focaremos neste problema em fixarmos o algoritmo ao invés de nos prolongarmos em todos os cálculos. Como  $j_1 = 1$  temos que  $-1 \leq m_1 \leq 1$  ou seja, como varia de unidade em unidade,  $m_1$  pode assumir os valores 1, 0 e  $-1$ . Da mesma forma  $m_2$  deve assumir somente os valores  $-1/2$  e  $1/2$ .

Sabendo que  $\frac{1}{2} \leq j \leq \frac{3}{2}$  por meio de (1.17), temos que  $j$  pode assumir os valores  $\frac{1}{2}$  e  $\frac{3}{2}$ . A partir desses valores de  $j$  estabelecemos que  $-\frac{1}{2} \leq m \leq \frac{1}{2}$  assumindo portanto os valores  $-\frac{1}{2}$  e  $\frac{1}{2}$  ou  $-\frac{3}{2} \leq m \leq \frac{3}{2}$  assumindo os valores  $-\frac{3}{2}$ ,  $-\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$  e  $\frac{3}{2}$ . Podemos portanto montar a tabela como

Coeficientes de Clebsch-Gordan							
$m_1$	$m_2$	Sistema $j_1 = 1$ e $j_2 = \frac{1}{2}$					
1	$\frac{1}{2}$	1	$\times$	$\times$	$\times$	$\times$	$\times$
1	$-\frac{1}{2}$	$\times$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\times$	$\times$	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$\times$
0	$\frac{1}{2}$	$\times$	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$\times$	$\times$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\times$
0	$-\frac{1}{2}$	$\times$	$\times$	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$\times$	$\times$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$
-1	$\frac{1}{2}$	$\times$	$\times$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\times$	$\times$	$-\sqrt{\frac{2}{3}}$
-1	$-\frac{1}{2}$	$\times$	$\times$	$\times$	1	$\times$	$\times$
$j$		$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$m$		$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$

em que já tomamos os coeficientes em que  $m \neq m_1 + m_2$  (conforme o primeiro passo) como zero e as colunas com só uma entrada com 1 conforme (1.21). Assim como no exemplo anterior, para obtermos os coeficientes da segunda coluna usamos o operador de abaixamento conforme o segundo passo na entrada única da primeira coluna  $|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle = |1, 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ :

$$\begin{aligned}\hat{J}_- \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle &= \hbar\sqrt{3} \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = (\hat{J}_{1-} + \hat{J}_{2-}) \left| 1, 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\ &= \hbar\sqrt{2} \left| 1, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \hbar \left| 1, 1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle\end{aligned}$$

portanto

$$\left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} \left| 1, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} \left| 1, 1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \quad (1.22)$$

e

$$C_{1,-1/2}^{3/2,1/2} = \frac{1}{\sqrt{3}} \quad \text{e} \quad C_{0,1/2}^{3/2,1/2} = \sqrt{\frac{2}{3}}$$

Na coluna seguinte, por conveniência, podemos dessa vez usar o operador de levantamento (ainda com o segundo passo) na próxima coluna com apenas uma entrada  $|\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle = |1, -1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ , obtendo:

$$C_{0,-1/2}^{3/2,-1/2} = \sqrt{\frac{2}{3}} \quad \text{e} \quad C_{-1,1/2}^{3/2,-1/2} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

Na coluna seguinte com dois coeficientes à serem descobertos, usamos o terceiro passo, aproveitando a ortogonalidade do estado

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = A \left| 1, 1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + B \left| 1, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$$

com o já obtido (1.22) conjuntamente com a condição de normalização

$$\left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = 1 = |A|^2 + |B|^2$$

de forma a obtermos os coeficientes de Clebsch-Gordan  $A$  e  $B$  respectivamente:

$$C_{1,-1/2}^{1/2,1/2} = \sqrt{\frac{2}{3}} \text{ e } C_{0,1/2}^{1/2,1/2} = -\frac{1}{\sqrt{3}}$$

Os últimos dois coeficientes podem ser obtidos também por ortonormalidade com o já encontrado autoestado

$$\left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} \left| 1, 0, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} \left| 1, -1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

ou com o operador de abaixamento sobre o estado da coluna anterior

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} \left| 1, 1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} \left| 1, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$$

fornecendo os valores

$$C_{0,-1/2}^{1/2,-1/2} = \frac{1}{\sqrt{3}} \text{ e } C_{-1,1/2}^{1/2,-1/2} = -\sqrt{\frac{2}{3}}$$

Sumarizamos novamente os resultados com a tabela completa:

Coeficientes de Clebsch-Gordan							
$m_1$	$m_2$	Sistema $j_1 = 1$ e $j_2 = \frac{1}{2}$					
1	$\frac{1}{2}$	1	$\times$	$\times$	$\times$	$\times$	$\times$
1	$-\frac{1}{2}$	$\times$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\times$	$\times$	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$\times$
0	$\frac{1}{2}$	$\times$	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$\times$	$\times$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\times$
0	$-\frac{1}{2}$	$\times$	$\times$	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$\times$	$\times$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$
-1	$\frac{1}{2}$	$\times$	$\times$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\times$	$\times$	$-\sqrt{\frac{2}{3}}$
-1	$-\frac{1}{2}$	$\times$	$\times$	$\times$	1	$\times$	$\times$
$j$		$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$m$		$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$

Tendo em mente a definição dos coeficientes de Clebsch-Gordan em (1.19), podemos tentar escrever os autoestados da base acoplada em termos da base desacoplada a partir do mesmo raciocínio. Vamos supor então que podemos escrever:

$$\begin{aligned} |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle &= \sum_{j,m} A |j, m\rangle \\ &= \mathbb{1} |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle \\ &= \sum_{j,m} |j, m\rangle \langle j, m | j_1, m_1, j_2, m_2 \rangle \end{aligned}$$

Por comparação podemos dizer que:

$$A = \langle j, m | j_1, m_1, j_2, m_2 \rangle$$

Note que com a definição (1.19), é imediato inferir que  $A$  é simplesmente o conjugado complexo dos coeficientes de Clebsch-Gordan. A partir da eq. (1.21), podemos escolher os coeficientes como sendo sempre reais, de modo que o complexo conjugado será simplesmente igual ao normal, o que nos dá que:

$$A = C_{m_1, m_2}^{j, m}$$

Portanto, de forma análoga à descrição dos autoestados desacoplados em termos dos estados acoplados, podemos escrever os autoestados acoplados em termos dos desacoplados com os mesmos coeficientes de Clebsch-Gordan, porém somando de formas diferentes:

$$\begin{aligned} |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle &= \sum_{j, m} C_{m_1, m_2}^{j, m} |j, m\rangle \\ |j, m\rangle &= \sum_{m_1, m_2} C_{m_1, m_2}^{j, m} |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle \end{aligned} \quad (1.23)$$

Com essas ferramentas, podemos tentar somar 3 momentos angulares  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2 + \hat{\mathbf{J}}_3$ .

### Exemplo 1.5

Vamos supor que os números quânticos de momento angular total sejam  $j_1 = 2$ ,  $j_2 = 1$  e  $j_3 = 1$ , de modo que queremos somar  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2 + \hat{\mathbf{J}}_3$ . Definindo um vetor auxiliar  $\hat{\mathbf{J}}' := \hat{\mathbf{J}}_2 + \hat{\mathbf{J}}_3$ , temos um número quântico  $j'$  auxiliar também. Para determinar os valores possíveis de  $j'$ , podemos usar a eq. (1.17) tal que:

$$|j_2 - j_3| \leq j' \leq j_2 + j_3 \Rightarrow 0 \leq j' \leq 2$$

Ou seja,  $j' \in \{0, 1, 2\}$ . Com isso, podemos associar cada valor de  $j'$  com um vetor de módulo igual à  $j'$ , ou seja:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_0 &\rightarrow j' = 0 \quad (\text{Vetor de módulo } 0) \\ \mathbf{v}_1 &\rightarrow j' = 1 \quad (\text{Vetor de módulo } 1) \\ \mathbf{v}_2 &\rightarrow j' = 2 \quad (\text{Vetor de módulo } 2) \end{aligned}$$

Com isso, temos 3 possibilidades de escrever o vetor soma  $\hat{\mathbf{J}}$ :

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{J}} &= \hat{\mathbf{J}}_1 + \mathbf{v}_0 \Rightarrow j \in \{2\} \\ \hat{\mathbf{J}} &= \hat{\mathbf{J}}_1 + \mathbf{v}_1 \Rightarrow j \in \{1, 2, 3\} \\ \hat{\mathbf{J}} &= \hat{\mathbf{J}}_1 + \mathbf{v}_2 \Rightarrow j \in \{0, 1, 2, 3, 4\} \end{aligned}$$

Portanto, o vetor soma  $\hat{\mathbf{J}}$  possui módulo que varia de 0 à 4 (ignorando as constantes  $\hbar$  que descrevem  $j$ ). Quando dizemos que  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}'$ , podemos escrever os estados desacoplados em termos dos estados acoplados, de modo que:

$$\begin{aligned} |j, m\rangle &= \sum_{m_1, m'} C_{m_1, m'}^{j, m'} |j_1, m_1, j', m'\rangle \\ &= \sum_{m_1, m'} C_{m_1, m'}^{j, m} \sum_{m_2, m_3} C_{m_2, m_3}^{j', m'} |j_1, m_1, j_2, m_2, j_3, m_3\rangle \end{aligned}$$



Nesta última passagem, o que basicamente fizemos foi abrir um dos coeficientes de Clebsch-Gordan em 2 outros coeficientes mais simples de serem calculados, e como consequência o autoestado corresponde a

$$|j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle \otimes |j_3, m_3\rangle$$

Vamos agora supor que tenhamos  $N$  vetores que seguem a álgebra de momentos angulares, tal que a soma é dada por:

$$\hat{\mathbf{J}} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{J}}_i$$

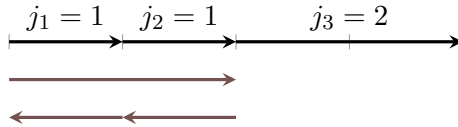
tal que  $\hat{\mathbf{J}}_N$  é definido como sendo o vetor de maior módulo, ou seja, a soma é definida em ordem crescente de módulo. Sendo assim, se supormos que:

$$j_N > \sum_{i=1}^{N-1} j_i \Rightarrow j_{\text{menor possível}} = j_N - \sum_{i=1}^{N-1} j_i$$

Agora se supormos que:

$$j_N \leq \sum_{i=1}^{N-1} j_i \Rightarrow j_{\text{menor possível}} = 0$$

Devido ao fato de que  $j \geq 0$ . Além disso, o maior valor possível de  $j$  é dado simplesmente pela soma de todos os  $j_i$ 's presentes no problema. Classicamente podemos ver isso como vetores de módulo  $j_i$ , ou seja, se pegarmos três vetores de momento angular como os do exemplo anterior e tratarmos-os classicamente, temos a seguinte interpretação:



**Figura 1.5:** Neste exemplo podemos ver que o  $j_N = j_3 = 2$ , que o menor valor possível de  $j$  é o zero e que o maior possível é 4, isso nos mostra os limites inferior e superior do conjunto de valores que  $j$  pode assumir, ou seja, confirmamos de forma representativa que  $j \in \{0, 1, 2, 3, 4\}$  para o conjunto de  $j$ 's fornecido. (As outras possibilidades de representação foram omitidas por simplicidade.

Esse método simplifica bastante a forma de determinar a quantidade de valores possíveis que  $j$  pode assumir em um sistema. Por exemplo, somar 5 vetores de momento angular pode gerar um trabalho enorme para algo que pode ser determinado de forma bem mais simples utilizando este método.

### 1.3.1 Aplicação no átomo de Hidrogênio

Vimos anteriormente que podemos escrever a hamiltoniana do átomo de hidrogênio considerando apenas o efeito de acoplamento spin-órbita por:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{m^2 c^2} \frac{1}{r^3} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$$

Para encontrar os autoestados dessa hamiltoniana, definimos  $\hat{\mathcal{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$  que segue uma álgebra de soma de momentos angulares (em espaços de Hilbert distintos), de tal forma que podemos escrever:

$$\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \frac{1}{2}(\hat{\mathcal{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2)$$

Com isso, reescrevemos a hamiltoniana por:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}} &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{1}{r} + \frac{1}{16\pi\epsilon_o} \frac{Ze^2}{m^2c^2} \frac{1}{r^3} (\hat{\mathcal{J}}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2) \\ &\quad \Big| \\ &= \hat{\mathcal{H}}_o + \frac{k}{r^3} (\hat{\mathcal{J}}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2)\end{aligned}$$

Tendo em mente que  $\hat{\mathcal{J}}$  segue a álgebra de soma de momentos angulares, podemos afirmar as seguintes regras de comutação:

$$[\hat{\mathcal{H}}, \hat{L}^2] = [\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}^2] = [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\mathcal{J}}^2] = [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\mathcal{J}}_z] = 0$$

Isso nos faz mudar a forma de escrever os autoestados, ou seja:

$$|n, \ell, m_\ell, s, m_s\rangle \mapsto |n, \ell, s, j, m_j\rangle,$$

pois  $m_\ell$  e  $m_s$  não são autovalores da hamiltoniana quando consideramos o acoplamento spin-órbita, mas  $j$  e  $m_j$  são. Com essa interpretação, podemos aplicar os coeficientes de Clebsch-Gordan para escrever um estado em função do outro, ou seja:

$$|n, \ell, s, j, m_j\rangle = \sum_{m_\ell, m_s} C_{m_\ell, m_s}^{j, m_j} |n, \ell, m_\ell, s, m_s\rangle$$

Dessa forma, podemos calcular o valor esperado dos autoestados como:

$$\begin{aligned}\langle E'_n \rangle &= \langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle \\ &\quad \Big| \\ &= \langle n, \ell, s, j, m_j | \hat{\mathcal{H}} | n, \ell, s, j, m_j \rangle \\ &\quad \Big| \\ &= \sum_{m'_\ell, m'_s} C_{m'_\ell, m'_s}^{j, m_j} \langle n, \ell, m'_\ell, s, m'_s | \hat{\mathcal{H}} \sum_{m_\ell, m_s} C_{m_\ell, m_s}^{j, m_j} | n, \ell, m_\ell, s, m_s \rangle\end{aligned}$$

## 2 | Método Variacional

Com o tratamento da teoria de perturbação dependente e independente do tempo abrangido no capítulo anterior, fomos capazes de descrever sistemas como o átomo de hélio ou o átomo de hidrogênio realista com uma precisão da ordem dos resultados experimentais. Contudo, como foi destacado neste mesmo capítulo, para que sejamos capazes de usar a teoria de perturbação, é necessário termos acesso aos autovalores  $E_n^{(0)}$  e autoestados  $\{|\phi_n\rangle\}$  da hamiltoniana não perturbada, o que nem sempre é possível.

Em situações como essa, o método variacional (ou método Rayleigh–Ritz) se apresenta como uma ferramenta útil pois permite obtermos os autoestados do sistema mesmo que não tenhamos os autoestados não perturbados. O custo disso é que temos que ter um chute inicial da função de onda do sistema (dado um conhecimento prévio básico de seu funcionamento) e nossa estimativa se torna mais carregada de erro conforme avançamos para estados além do fundamental (estados excitados).

Nesse capítulo apresentaremos o método e aplicaremos ele à alguns exemplos, como o átomo de hélio já resolvido por meio da teoria de perturbação independente do tempo por comparação. Como veremos, o método sob certas circunstâncias pode obter o estado fundamental com maior precisão que a teoria de perturbação.

### 2.1 Descrição do método

#### Teorema 2.1: Desigualdade variacional

Seja o estado fundamental de um sistema arbitrário dado por:

$$\hat{\mathcal{H}}|0\rangle = E_0|0\rangle$$

Seja  $|\psi\rangle$  um vetor de estado qualquer. O valor esperado de  $\hat{\mathcal{H}}$  neste estado é sempre maior ou igual à  $E_0$ .

$$\langle\hat{\mathcal{H}}\rangle = \frac{\langle\psi|\hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \geq E_0 \quad (2.1)$$

Em particular, se  $|\psi\rangle$  estiver normalizado, temos:

$$\langle\hat{\mathcal{H}}\rangle = \langle\psi|\hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle \geq E_0$$

*Demonstração.* Dado que um conjunto de autoestados desconhecidos  $\{|i\rangle\}$  formam uma base, ele é completo e podemos escrever  $|\psi\rangle$  como uma combinação linear:

$$|\psi\rangle = \sum_i \alpha_i |i\rangle$$

tal que

$$\hat{\mathcal{H}}|i\rangle = E_i|i\rangle.$$

Usando a combinação linear podemos descrever o valor esperado da hamiltoniana como

$$\begin{aligned}\langle\hat{\mathcal{H}}\rangle &= \langle\psi|\hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle \\ &= \sum_i \alpha_i^* \langle i|\hat{\mathcal{H}} \sum_j \alpha_j |j\rangle \\ &= \sum_{ij} \alpha_i^* \alpha_j E_j \langle i|j\rangle \\ &= \sum_i |\alpha_i|^2 E_i \\ &= \sum_i |\alpha_i|^2 (E_i - E_0 + E_0) \\ &= E_0 \underbrace{\sum_i |\alpha_i|^2}_{=\langle\psi|\psi\rangle} + \sum_i |\alpha_i|^2 (E_i - E_0) \\ &= E_0 \langle\psi|\psi\rangle + \sum_i |\alpha_i|^2 (E_i - E_0)\end{aligned}$$

Sabemos que o estado fundamental de um sistema qualquer, a energia  $E_0$  é sempre a menor energia do sistema, sendo assim, temos que:

$$E_0 \leq E_i \Rightarrow 0 \leq E_i - E_0$$

e como  $\sum_i |\alpha_i|^2 \geq 0$  sempre, temos que o segundo termo é sempre  $\geq 0$ , portanto:

$$\langle\hat{\mathcal{H}}\rangle = \langle\psi|\hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle \geq E_0 \langle\psi|\psi\rangle$$

Concluindo que:

$$\langle\hat{\mathcal{H}}\rangle = \frac{\langle\psi|\hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \geq E_0$$

■

Usemos agora o método de forma a obter uma aproximação para o estado fundamental. Chamemos nosso chute de  $|\tilde{0}\rangle \approx |0\rangle$ . Esse chute é obtido por meio de intuições sobre o sistema e critérios impostos por ele. Como não temos garantia que  $|\tilde{0}\rangle$  esteja normalizado, escrevemos sua energia correspondente como

$$\tilde{E}_0 = \frac{\langle\tilde{0}|\hat{\mathcal{H}}|\tilde{0}\rangle}{\langle\tilde{0}|\tilde{0}\rangle} \geq E_0$$

e variamos  $|\tilde{0}\rangle$  até obtermos o menor valor possível de  $\langle H \rangle = \tilde{E}_0$  ( $\delta\tilde{E}_0 = 0$ ). Para que a minimização aconteça, precisamos escrever nosso palpite da função de onda de forma parametrizada:

$$\langle\mathbf{r}|\tilde{0}\rangle = f(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \mathbf{r})$$

de tal forma que  $\langle\hat{\mathcal{H}}\rangle$  dependa dos parâmetros  $\lambda_1, \lambda_2, \dots$  (cuja quantidade é arbitrariamente escolhida de forma a descobrir todas as contribuições do palpite escolhido) e possamos minimizar o valor esperado

como

$$\frac{\partial \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle}{\partial \lambda_1} = 0, \quad \frac{\partial \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle}{\partial \lambda_2} = 0, \dots, \quad \frac{\partial \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle}{\partial \lambda_n} = 0$$

Escrevendo nosso chute do estado fundamental como

$$|\tilde{0}\rangle = \sum_i \alpha_i |i\rangle = \alpha_0 |0\rangle + \sum_{i=1} \alpha_i |i\rangle,$$

podemos estimar o erro com relação ao estado fundamental exato se os coeficientes  $\alpha_i$  ( $i \neq 0$ ) forem pequenos, isto é  $\alpha_i = \epsilon \beta_i$  para  $\epsilon \ll 1$  real e  $\alpha_0 \approx 1$ :

$$|\tilde{0}\rangle \approx |0\rangle + \epsilon \sum_{i=1} \beta_i |i\rangle = |0\rangle + \mathcal{O}(\epsilon) \quad (2.2)$$

e portanto

$$\begin{aligned} \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle &= \frac{\langle \tilde{0} | \hat{\mathcal{H}} | \tilde{0} \rangle}{\langle \tilde{0} | \tilde{0} \rangle} \\ &= \frac{\left( \langle 0 | + \epsilon \sum_{i=1} \beta_i^* \langle i | \right) \hat{\mathcal{H}} \left( |0\rangle + \epsilon \sum_{i=1} \beta_i |i\rangle \right)}{1 + \epsilon^2 \sum_{i=1} |\beta_i|^2} \\ &= \frac{E_0 + \epsilon^2 \sum_{i=1} E_i |\beta_i|^2}{1 + \epsilon^2 \sum_{i=1} |\beta_i|^2} \\ &= E_0 + \mathcal{O}(\epsilon^2) \end{aligned}$$

O que significa que temos na prática um erro linear  $\epsilon$  para o estado fundamental e quadrático  $\epsilon^2$  para o respectivo autovalor.

Para os autovalores seguintes, digamos o primeiro estado excitado, precisamos que nosso palpite respeite a ortogonalidade com o estado fundamental  $\langle \tilde{0} | \tilde{1} \rangle = 0$ , o que implica em  $\alpha_0 = 0$ . Respeitando essa condição, temos que

$$\tilde{E}_1 = \langle \tilde{1} | \hat{\mathcal{H}} | \tilde{1} \rangle \geq E_1$$

e da mesma forma que o estado fundamental, podemos obter uma estimativa para o autovalor do primeiro estado excitado  $\tilde{E}_1$ . Para o segundo estado excitado seria necessário cumprir  $\langle \tilde{0} | \tilde{2} \rangle = 0$  e  $\langle \tilde{1} | \tilde{2} \rangle = 0$ . Isso nos revela um grande problema para este método: estamos propagando o erro das aproximações de um estado para o outro, piorando nossa estimativa. Dessa forma, o método variacional é melhor aplicado para obtermos o estado fundamental e o primeiro estado excitado não podendo ser usado com grande confiança para estados mais energéticos.

Como o método é de difícil assimilação num caso geral, foquemos em resolver dois exemplos conhecidos de forma a exercitar o método, começando pelo poço infinito.

**Exemplo 2.1** Poço quadrado infinito pelo método variacional

Como sabemos, o poço quadrado infinito tem funções de onda

$$\langle x|n\rangle = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

e autovalores

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2mL^2}$$

para  $n \in \mathbb{N}$ . Como pistas podemos pensar que a função de onda deve se anular nas bordas, dado o potencial infinito, e não devemos ter alta oscilação pois isso implicaria em um momento linear elevado. Um chute inicial que poderíamos usar é uma aproximação parabólica

$$\langle x|\tilde{0}\rangle = \begin{cases} x(L-x), & \text{para } 0 \leq x \leq L \\ 0, & \text{para } x < 0 \text{ e } x > L \end{cases}$$

repare que o estado ainda não foi normalizado, logo devemos dividir o valor esperado por  $\langle \tilde{0}|\tilde{0}\rangle$ :

$$\langle \tilde{0}|\tilde{0}\rangle = \int_0^L \psi^* \psi \, dx = \int_0^L x(L-x) \cdot x(L-x) \, dx = \int_0^L x^2(L-x)^2 \, dx = \frac{L^5}{30}$$

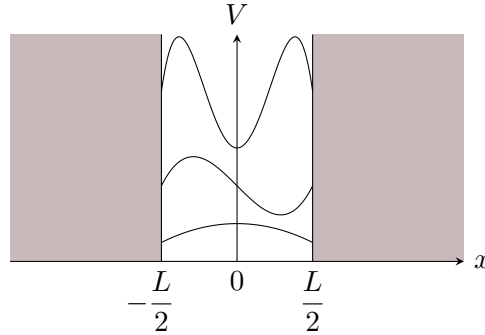
O valor esperado da energia será então

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= \tilde{E}_0 = \frac{\langle \tilde{0}|\hat{H}|\tilde{0}\rangle}{\langle \tilde{0}|\tilde{0}\rangle} = \frac{1}{\langle \tilde{0}|\tilde{0}\rangle} \int_0^L \langle \tilde{0}|x\rangle \hat{H} \langle x|\tilde{0}\rangle \, dx \\ &= \frac{30}{L^5} \int_0^L x(L-x) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} x(L-x) \right] \, dx \\ &= \frac{30}{L^5} \cdot \frac{\hbar^2}{2m} \int_0^L x(L-x) \, dx \\ &= \frac{30}{L^5} \cdot \frac{\hbar^2 L^3}{6m} \\ &= \frac{5\hbar^2}{mL^2} \end{aligned}$$

O valor exato da energia do estado fundamental é

$$E_0 = \frac{\pi^2}{2} \frac{\hbar^2}{mL^2}$$

sendo o fator  $\pi^2/2 \approx 4.935$  temos que a razão  $\tilde{E}_0/E_0 \approx 1.013$  ou seja 1.3% maior que o valor exato! Como dissemos, para melhorar o resultado devemos variar  $|\tilde{0}\rangle$  até minimizarmos o valor esperado de  $\hat{H}$  ( $\tilde{E}_0$ ). Para isso precisamos de uma parametrização do nosso chute para a função de onda. Se escolhermos agora trabalhar com o poço infinito na posição simétrica (deslocado de modo a se centralizar com a origem)



**Figura 2.1:** Poço quadrado infinito deslocado para esquerda afim de manter o intervalo simétrico por conveniência.

podemos tomar o chute

$$\langle x|\tilde{0}\rangle = \left(\frac{L}{2}\right)^\alpha - |x|^\alpha$$

de forma que, usando um software como o Mathematica, obtemos

$$\tilde{E}_0 = \frac{\langle \tilde{0}|\hat{\mathcal{H}}|\tilde{0}\rangle}{\langle \tilde{0}|\tilde{0}\rangle} = \left[ \frac{(\alpha+1)(2\alpha+1)}{2\alpha-1} \right] \frac{\hbar^2}{mL^2}$$

minimizando nosso único parâmetro  $\alpha$ , teremos (buscando o valor positivo)

$$\frac{\partial \tilde{E}_0}{\partial \alpha} = \frac{4\alpha^2 - 4\alpha - 5}{(2\alpha - 1)^2} = 0 \Rightarrow \alpha = \frac{1}{2} - \sqrt{\frac{3}{2}} \approx 1.72$$

e portanto

$$(\tilde{E}_0)_{\min} = 4.949 \cdot \frac{\hbar^2}{mL^2}$$

cuja razão  $\tilde{E}_0/E_0 \approx 1.003$  ou seja, um erro de 3%. Para obtermos os estados excitados seguintes, de forma a minimizarmos o erro propagado do estado fundamental que chutamos, podemos intercalar funções pares e ímpares. Como o estado fundamental que estimamos é uma função quadrática (par) podemos usar como tentativa uma função cúbica dado que garantiremos assim a ortogonalidade  $\langle \tilde{0}|\tilde{1}\rangle = 1$ :

$$\langle x|\tilde{1}\rangle = x(x-L)\left(x - \frac{L}{2}\right)$$

e para o segundo estado excitado uma função polinomial de ordem quatro e assim por diante.

## 2.2 Átomo de hélio pelo método variacional

Conforme vimos no capítulo da teoria de perturbação independente do tempo, o átomo de hélio é descrito por uma hamiltoniana

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{\hat{r}_1} + \frac{1}{\hat{r}_2} \right) + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_2} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_2 - \hat{\mathbf{r}}_1|}$$

Como estamos lidando com elétrons, devemos levar em consideração em nosso palpite uma parte

de spin além da espacial, de forma que o estado total seja anti-simétrico:

$$|\tilde{0}\rangle = |\text{espacial}\rangle \otimes |\text{spin}\rangle$$

Dado que sabemos do capítulo de partículas idênticas, temos apenas as possibilidades da parte espacial ser simétrica e a de spin anti-simétrica ou a de espaço ser anti-simétrica e a de spin simétrica. Como uma primeira aproximação, podemos tomar como chute o estado fundamental do átomo de hidrogênio, isto é, o produto

$$|\text{espacial}\rangle = |1, 0, 0\rangle_1 \otimes |1, 0, 0\rangle_2 \equiv |1, 0, 0, 1, 0, 0\rangle$$

que é evidentemente simétrico. O estado total ficará portanto

$$|\tilde{0}\rangle = |1, 0, 0, 1, 0, 0\rangle \otimes |\text{spin}\rangle$$

em que a parte de spin deverá ser consequentemente anti-simétrica. Como nossa hamiltoniana não tem operadores que atuem em estados de spin (já normalizados à princípio), a aproximação do estado fundamental será dada por

$$\begin{aligned} \tilde{E}_0 &= \frac{\langle 1, 0, 0, 1, 0, 0 | \hat{\mathcal{H}} | 1, 0, 0, 1, 0, 0 \rangle}{\langle 1, 0, 0, 1, 0, 0 | 1, 0, 0, 1, 0, 0 \rangle} \\ &= \langle 1, 0, 0, 1, 0, 0 | \hat{\mathcal{H}} | 1, 0, 0, 1, 0, 0 \rangle \end{aligned}$$

dado que o estado fundamental do átomo de hidrogênio já está normalizado. Dividindo a hamiltoniana da seguinte forma (notando que  $m_1 = m_2 = m$  dado que estamos falando de dois elétrons),

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{\left( \frac{\hat{p}_1^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\hat{r}_1} \right)}_{\hat{\mathcal{H}}_1} + \underbrace{\left( \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\hat{r}_2} \right)}_{\hat{\mathcal{H}}_2} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\hat{\mathbf{r}}_2 - \hat{\mathbf{r}}_1|}}_{\hat{\mathcal{H}}_{ee}}$$

podemos escrever o valor esperado que compõe  $\tilde{E}_0$  como

$$\begin{aligned} \tilde{E}_0 &= \langle 1, 0, 0, 1, 0, 0 | \hat{\mathcal{H}}_1 | 1, 0, 0, 1, 0, 0 \rangle + \langle 1, 0, 0, 1, 0, 0 | \hat{\mathcal{H}}_2 | 1, 0, 0, 1, 0, 0 \rangle + \\ &+ \langle 1, 0, 0, 1, 0, 0 | \hat{\mathcal{H}}_{ee} | 1, 0, 0, 1, 0, 0 \rangle \end{aligned}$$

Os dois primeiros termos já são conhecidos, dado que são hamiltonianas do átomo de hidrogênio, isto é, o autovalor será (com  $n = 1$ )

$$E_n = \frac{Z^2}{n^2} E_1 \Big|_{n=1}$$

em que  $E_1 = -13.6$  eV identifica o estado fundamental. Com isso, nossa aproximação  $\tilde{E}_0$  passa a ser

$$\tilde{E}_0 = 2 \cdot \frac{Z^2}{1^2} E_1 + \langle \hat{\mathcal{H}}_{ee} \rangle$$

Lembrando que as funções de onda do estado fundamental do átomo de hidrogênio são dadas por

$$\langle \mathbf{r} | 1, 0, 0 \rangle = \psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

em que  $a_0$  é o raio de Bohr, podemos escrever o valor esperado da parcela de interação dos elétrons  $\langle \hat{\mathcal{H}}_{ee} \rangle$  como

$$\langle \hat{\mathcal{H}}_{ee} \rangle = \iint \psi^*(r_1) \psi^*(r_2) \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \psi(r_1) \psi(r_2) d^3r_1 d^3r_2$$



mas essa integral coincide com a resolvida numericamente para a teoria de perturbação independente do tempo, nos levando a

$$\langle \hat{\mathcal{H}}_{ee} \rangle = \frac{5}{4} \mathcal{Z} E_1$$

Dessa forma, a aproximação para o estado fundamental do hélio ( $\mathcal{Z} = 2$ ,  $n = 1$  e  $E_1 = -13.6$  eV) será dada por

$$\tilde{E}_0 = 2 \cdot \frac{2^2}{n^2} \cdot (-13.6) + \frac{5}{4} \cdot 2 \cdot (-13.6) \approx -75 \text{ eV}$$

sendo  $\tilde{E}_0/E_0 \sim 0.95$  ou 5% menor que o valor experimental. Temos portanto uma boa aproximação do autovalor do estado fundamental. Podemos perceber porém que é o mesmo valor obtido por meio da teoria de perturbação independente do tempo (como pudermos ver no respectivo capítulo), dessa forma não houve ganho em precisão dos nossos resultados.

Como fizemos no exemplo mostrado anteriormente neste capítulo, para melhorarmos nossa aproximação, devemos introduzir um parâmetro, dessa vez faremos a troca  $\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_{\text{He}} \mapsto \mathcal{Z}_{\text{eff}}$  de forma que ao final tomaremos a derivada  $\frac{\partial \tilde{E}_0}{\partial \mathcal{Z}_{\text{eff}}} = 0$  de forma a minimizar o autovalor. Para acrescentarmos esse parâmetro, somamos e subtraímos os termos

$$\frac{\mathcal{Z}_{\text{eff}} e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\hat{r}_1} \quad \& \quad \frac{\mathcal{Z}_{\text{eff}} e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\hat{r}_2}$$

da seguinte forma

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{\left( \frac{\hat{p}_1^2}{2m} - \frac{\mathcal{Z}_{\text{eff}} e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\hat{r}_1} \right)}_{\hat{\mathcal{H}}_1(\mathcal{Z}_{\text{eff}})} + \underbrace{\left( \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{\mathcal{Z}_{\text{eff}} e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\hat{r}_2} \right)}_{\hat{\mathcal{H}}_2(\mathcal{Z}_{\text{eff}})} + \hat{\mathcal{H}}_{ee} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} (\mathcal{Z}_{\text{eff}} - \mathcal{Z}) \left( \frac{1}{\hat{r}_1} + \frac{1}{\hat{r}_2} \right)$$

Usando nosso palpite de estado fundamental  $|\tilde{0}\rangle = |1, 0, 0, 1, 0, 0\rangle$  em ambos os lados, teremos

$$\tilde{E}_0 = -2 \cdot \mathcal{Z}_{\text{eff}}^2 \cdot E_1 + \frac{5}{4} \cdot \mathcal{Z}_{\text{eff}} \cdot E_1 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} (\mathcal{Z}_{\text{eff}} - \mathcal{Z}) \left( \left\langle \frac{1}{\hat{r}_1} \right\rangle + \left\langle \frac{1}{\hat{r}_2} \right\rangle \right) \quad (2.3)$$

Note que os valores esperados que sobraram foram calculados ao obtermos os autovalores da correção relativística:

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_n = \frac{\mathcal{Z}_{\text{eff}}}{a_0 n^2} \Rightarrow \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{n=1} = \frac{\mathcal{Z}_{\text{eff}}}{a_0}$$

Expandindo portanto o último termo separadamente:

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} (\mathcal{Z}_{\text{eff}} - \mathcal{Z}) \left( \frac{2\mathcal{Z}_{\text{eff}}}{a_0} \right) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} (\mathcal{Z}_{\text{eff}} - \mathcal{Z}) \cdot \frac{2e^2 m \mathcal{Z}_{\text{eff}}}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}$$

Se lembrarmos da expressão da energia  $E_1$  (eq. 3.66 das primeiras notas):

$$E_1 = - \left( \frac{\mathcal{Z} e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m}{2\hbar^2} \xrightarrow{\mathcal{Z}=1 \text{ por elétron}} E_1 = - \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m}{2\hbar^2}$$

podemos tentar encontrar esse termo no desenvolvimento. Ou seja, multiplicando e dividindo por 2, tiramos em evidência a primeira parte:

$$\begin{aligned} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} (\mathcal{Z}_{\text{eff}} - \mathcal{Z}) \left( \frac{2\mathcal{Z}_{\text{eff}}}{a_0} \right) &= \frac{4}{2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 (\mathcal{Z}_{\text{eff}} - \mathcal{Z}) \frac{m \mathcal{Z}_{\text{eff}}}{\hbar^2} \\ &= 4 \mathcal{Z}_{\text{eff}} (\mathcal{Z}_{\text{eff}} - \mathcal{Z}) E_1 \\ (\text{Usando que } \mathcal{Z} = 2) &= 4 \mathcal{Z}_{\text{eff}}^2 E_1 - 8 \mathcal{Z}_{\text{eff}} E_1 \end{aligned}$$

Sendo assim, a equação (2.3) se reduz a:

$$\tilde{E}_0 = 2Z_{\text{eff}}^2 \cdot E_1 - \frac{27}{4} \cdot Z_{\text{eff}} \cdot E_1 \quad (2.4)$$

De modo que para minimizar o erro, tomamos a derivada em relação a  $Z_{\text{eff}}$  e igualamos a zero, ou seja:

$$\frac{\partial E_0}{\partial Z_{\text{eff}}} = 0 \Leftrightarrow 4Z_{\text{eff}} \cdot E_1 - \frac{27}{4} E_1 = 0 \Rightarrow Z_{\text{eff}} = \frac{27}{16} \approx 1.69$$

Aplicando esse valor em (2.4), obtemos:

$$\tilde{E}_0 = 2 \left( \frac{27}{16} \right)^2 (-13.6) - \frac{27}{4} \left( \frac{27}{16} \right) (-13.6) \approx 77.45625 \text{ eV}$$

Obtemos então um valor muito mais próximo do experimental, o que é ótimo, porém fizemos isto apenas para o estado fundamental do átomo de Hélio. Mas se quisermos determinar os outros estados usando o método variacional? O que sabemos determinar até agora impõe as seguintes quantidades:

$$|\psi\rangle \equiv |\tilde{0}\rangle = \sum_i \alpha_i |i\rangle \quad \& \quad \langle \tilde{0} | \tilde{0} \rangle = 1 \quad \& \quad \langle 0 | \tilde{0} \rangle \approx 1 \quad \& \quad \tilde{E}_0 = \langle \tilde{0} | \hat{H} | \tilde{0} \rangle \geq 0$$

Então podemos imaginar uma situação semelhante para o caso do primeiro estado excitado, por exemplo. Supondo então que o “*ansatz*” para o primeiro estado excitado seja  $|\tilde{1}\rangle$ , de tal forma que  $\langle 0 | \tilde{1} \rangle = 0$ , fica fácil demonstrar que:

$$\tilde{E}_1 = \langle \tilde{1} | \hat{H} | \tilde{1} \rangle \geq E_1.$$

No entanto, na prática não sabemos os estados exatos, ou seja, impor que  $\langle 0 | \tilde{1} \rangle = 0$  de certa forma não faz sentido, pois não temos o estado exato  $|0\rangle$ . Sendo assim, a única coisa que podemos fazer seria supor o estado  $|\tilde{1}\rangle$  baseando-se na primeira suposição, que seria referente ao estado fundamental  $|\tilde{0}\rangle$ , ou seja:

$$|\tilde{1}\rangle \rightarrow \langle \tilde{0} | \tilde{1} \rangle = 0 \Rightarrow \tilde{E}_1 = \langle \tilde{1} | \hat{H} | \tilde{1} \rangle \gtrsim E_1.$$

Note que agora temos o uso de  $\gtrsim$  ao invés de  $\geq$ , isto por que propagamos o erro  $\epsilon$  existente no caso do estado fundamental, eq. (2.2). É claro que podemos minimizar esse erro ao máximo, no entanto ele sempre será propagado para próxima aproximação que fizermos, de modo que a melhor forma de saber se o erro está ou não interferindo demais seria comparar com o resultado experimental e o de outros métodos, como por exemplo o obtido em teoria de perturbações. Uma dúvida que ainda permanece é caso não existirem resultados experimentais ainda. Neste caso a forma de trabalhar é um pouco mais delicada, pois o método variacional é ótimo para determinar algumas quantidades essenciais relacionadas a uma hamiltoniana qualquer, mas sempre pensando em minimizar o erro existente entre ele o resultado experimental, portanto se não houver qualquer valor possível de ser comparado com algum grau de precisão, devemos encontrar outras formas/métodos de se determinar os valores e posteriormente voltar ao método variacional para comparar.

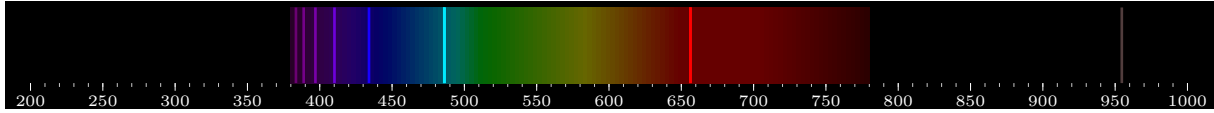
### 3 | Teoria de Perturbação Dependente do Tempo

Em capítulos anteriores, estudamos sistemas com uma hamiltoniana perturbada

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \lambda \hat{\mathcal{H}}_1$$

em que  $\hat{\mathcal{H}}_0$  identifica uma parte da hamiltoniana cujos autoestados e autovalores já são conhecidos previamente e  $\lambda \hat{\mathcal{H}}_1$  a perturbação propriamente dita, cujos efeitos sobre o sistema ainda são desconhecidos. Desenvolvemos uma metodologia para obtermos aproximações em primeira e segunda ordem dos autovalores da hamiltoniana perturbada  $\hat{\mathcal{H}}$  por meio de expansões em polinômios em  $\lambda$ . Contudo em todas as nossas deduções dessa teoria, assim como as aplicações feitas posteriormente, partimos do pressuposto de que a perturbação  $\lambda \hat{\mathcal{H}}_1$  não evoluía no tempo. Neste capítulo nos estenderemos a sistemas em que  $\lambda \hat{\mathcal{H}}_1 \equiv \lambda \hat{\mathcal{H}}_1(t)$ , isto é, o termo perturbativo depende do tempo.

Uma de nossas motivações para abrangermos esses casos é a do estudo de transições entre níveis de energia em átomos causada por absorção ou emissão de radiação, que podemos identificar experimentalmente na natureza por meio da espectroscopia.



**Figura 3.1:** Espectro do átomo de Hidrogênio na faixa de 200 nm a 1000 nm, onde a região colorida representa todo o espectro visível e as linhas verticais mais fortes as faixas de emissão do átomo.

Ao considerarmos um átomo de hidrogênio ideal, temos para um estado  $|n, \ell, m\rangle$  diferente do estado fundamental que a evolução temporal, seguindo a equação de Schrödinger, é:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |n, \ell, m\rangle &= \hat{\mathcal{H}} |n, \ell, m\rangle \\ &\quad \Big| \\ &= E_n |n, \ell, m\rangle \end{aligned}$$

Com isso, temos uma equação diferencial simples, cuja solução temporal é simplesmente:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |n, \ell, m\rangle$$

Se calcularmos a probabilidade do átomo decair ao estado  $|n, \ell, m\rangle$  inicial, temos:

$$\begin{aligned} \mathbb{P}(|\psi(t)\rangle \mapsto |n, \ell, m\rangle) &= |\langle n, \ell, m | \psi(t) \rangle|^2 \\ &\quad \Big| \\ &= \left| e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \right|^2 |\langle n, \ell, m | n, \ell, m \rangle|^2 \\ &\quad \Big| \\ &= 1 \end{aligned}$$

Esse resultado implicaria que o átomo não decai para estados de menor energia, o que claramente não faz sentido se considerarmos o fenômeno físico experimentalmente. Consequentemente, devemos acrescentar um termo perturbativo de forma a considerar o decaimento.

### 3.1 Introduzindo a teoria perturbativa

A teoria de perturbação dependente do tempo tem como foco resolver problemas com a hamiltoniana

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \lambda \hat{\mathcal{H}}_1(t) \quad (3.1)$$

em que a parte não perturbada  $\hat{\mathcal{H}}_0$  é independente do tempo, para  $t \rightarrow \pm\infty$  temos  $\lambda \hat{\mathcal{H}}_1 \rightarrow 0$  e em  $t = 0$  acontece um estímulo no sistema (como a absorção ou emissão de radiação). Como já vimos na teoria de perturbação independente do tempo, conhecemos plenamente a parte não perturbada (e não dependente do tempo)  $\hat{\mathcal{H}}_0$ , ou seja, sabemos quais são seus autoestados e autovalores que obedecem:

$$\hat{\mathcal{H}}_0 |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle \quad (3.2)$$

Sabemos também que os autoestados  $|\phi_n\rangle$  devem evoluir no tempo conforme a equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\phi_n(t)\rangle = \hat{\mathcal{H}}_0 |\phi_n(t)\rangle$$

Para a hamiltoniana perturbada (cujos autoestados serão definidos como  $|\psi_n\rangle$ ), a equação de Schrödinger terá a forma

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi_n(t)\rangle = (\hat{\mathcal{H}}_0 + \lambda \hat{\mathcal{H}}_1) |\psi_n(t)\rangle$$

Expandindo  $|\psi_n(t)\rangle$  em termos dos autoestados não perturbados  $|\phi_n(t)\rangle$  podemos escrever

$$|\psi_n(t)\rangle = \sum_i C_i(t) |\phi_i(t)\rangle$$

Substituindo nessa forma na equação de Schrödinger, podemos assim como na teoria de perturbação independente do tempo comparar termos de mesma ordem em ambos os lados:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \left( \sum_i C_i(t) |\phi_i(t)\rangle \right) &= (\hat{\mathcal{H}}_0 + \lambda \hat{\mathcal{H}}_1) \sum_i C_i(t) |\phi_i(t)\rangle \\ i\hbar \sum_i \left[ \left( \frac{d}{dt} C_i(t) \right) |\phi_i(t)\rangle + C_i(t) \left( \frac{d}{dt} |\phi_i(t)\rangle \right) \right] &= \sum_i C_i(t) E_i |\phi_i(t)\rangle + \sum_i C_i(t) \lambda \hat{\mathcal{H}}_1 |\phi_i(t)\rangle \\ i\hbar \sum_i \left( \frac{d}{dt} C_i(t) \right) |\phi_i(t)\rangle + \sum_i C_i(t) E_i |\phi_i(t)\rangle &= \sum_i C_i(t) E_i |\phi_i(t)\rangle + \sum_i C_i(t) \lambda \hat{\mathcal{H}}_1 |\phi_i(t)\rangle \end{aligned}$$

portanto

$$i\hbar \sum_i \left( \frac{d}{dt} C_i(t) \right) |\phi_i(t)\rangle = \sum_i C_i(t) \lambda \hat{\mathcal{H}}_1 |\phi_i(t)\rangle$$

em que usei a equação de Schrödinger para escrever o termo derivando o autoestado em termos da energia :  $i\hbar \frac{d}{dt} |\phi_i(t)\rangle = E_i |\phi_i(t)\rangle$ . Aplicando pela esquerda  $\langle \phi_k |$ ,

$$i\hbar \sum_i \left( \frac{d}{dt} C_i(t) \right) \underbrace{\langle \phi_k(t) | \phi_i(t) \rangle}_{\delta_{ki}} = \sum_i C_i(t) \langle \phi_k(t) | \lambda \hat{\mathcal{H}}_1 | \phi_i(t) \rangle$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_k(t) = \sum_i C_i(t) \langle \phi_k(t) | \lambda \hat{\mathcal{H}}_1 | \phi_i(t) \rangle \quad (3.3)$$

Caso tenhamos  $\lambda \hat{\mathcal{H}}_1 = 0$  então

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_k(t) = 0$$

e portanto  $C_k(t) = \text{constante}$ . A probabilidade de encontrar  $|\psi(t)\rangle$  em  $|\phi_k(t)\rangle$  é dada por

$$\mathbb{P}(|\psi(t)\rangle \mapsto |\phi_k(t)\rangle) = |\langle \phi_k(t) | \psi(t) \rangle|^2 = |C_k(t)|^2 = \text{cte}$$

isto é, as probabilidades permanecem as mesmas se não houver a perturbação. A partir de (3.3), podemos expandir assim como na versão independente do tempo, as constantes  $C_i(t)$  (ou  $C_k(t)$  no lado da derivada temporal) em um polinômio em que  $\lambda \ll 1$ :

$$C_i(t) = C_i^{(0)}(t) + \lambda C_i^{(1)}(t) + \lambda^2 C_i^{(2)}(t) + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (3.4)$$

substituindo em (3.3):

$$i\hbar \frac{d}{dt} [C_k^{(0)}(t) + \lambda C_k^{(1)}(t) + \lambda^2 C_k^{(2)}(t) + \dots] = \sum_i \left[ C_i^{(0)}(t) + \lambda C_i^{(1)}(t) + \lambda^2 C_i^{(2)}(t) + \dots \right] \langle \phi_k(t) | \lambda \hat{\mathcal{H}}_1 | \phi_i(t) \rangle$$

igualando termos de mesma ordem (perceba que temos um  $\lambda$  em  $\lambda \hat{\mathcal{H}}_1$ ):

•  $\lambda^0$ :

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_k^{(0)} = 0 \Rightarrow C_k^{(0)}(t) = \text{cte} \quad (3.5)$$

Note a importância deste resultado. Todas as variáveis  $C_k^{(0)}(t)$  são constantes no tempo, isso gera um resultado importantíssimo de ser enfatizado: o sistema necessita de um estímulo externo, representado por  $\lambda \hat{\mathcal{H}}_1$ , para evoluir no tempo.

•  $\lambda^1$ :

$$i\hbar \frac{d}{dt} [\lambda C_k^{(1)}(t)] = \sum_i C_i^{(0)}(t) \langle \phi_k(t) | \lambda \hat{\mathcal{H}}_1 | \phi_i(t) \rangle \quad (3.6)$$

•  $\lambda^2$ :

$$i\hbar \frac{d}{dt} [\lambda^2 C_k^{(2)}(t)] = \sum_i \lambda C_i^{(1)}(t) \langle \phi_k(t) | \lambda \hat{\mathcal{H}}_1 | \phi_i(t) \rangle \quad (3.7)$$

Podemos extrair duas informações importantes das equações (3.5), (3.6) e (3.7). Primeiramente, elas funcionam de forma iterativa, ou seja, a partir de (3.6) podemos obter o coeficiente  $C_k^{(1)}(t)$  (o coeficiente constante  $C_i^{(0)}$  deve ser encontrado usando as condições iniciais) e usa-lo para encontrar  $C_k^{(2)}$  em (3.7) e dessa mesma maneira  $C_k^{(3)}$  para terceira ordem,  $C_k^{(4)}$  quarta ordem e assim por diante. Podemos também observar que para acharmos cada um desses coeficientes, é necessário resolvermos um sistema de equações diferenciais de primeira ordem acopladas, o que torna difícil obter os coeficientes sem o uso de recursos computacionais. Vejamos ao final dessa seção um caso particular, em que haverá uma grande simplificação da equação (3.6).

**Exemplo 3.1** Estado inicial em passado distante

Pensemos em termos de um instante  $t_0$  do passado distante (sendo o passado distante descrito por  $t \rightarrow -\infty$ ) em que a perturbação é ativada. Como foi estabelecido no início da seção, para  $t \rightarrow -\infty$ , temos que  $\lambda \hat{\mathcal{H}}_1 \rightarrow 0$  e dessa forma para o instante de ativação também teremos

$$|\psi(t_0)\rangle = |\phi_\ell(t_0)\rangle$$

ou seja, um autoestado perturbado coincide com um não perturbado para o passado distante (no caso nosso estado inicial). Expandindo em termos dos autoestados não perturbados,

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_i C_i(t_0) |\phi_i(t_0)\rangle$$

temos que necessariamente  $C_i(t_0) = 0$  para todos os autoestados em que  $i \neq \ell$  e  $C_i(t_0) = 1$  para  $i = \ell$ :

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_i C_i(t_0) |\phi_i(t_0)\rangle = |\phi_\ell(t_0)\rangle \Rightarrow C_i(t_0) = 0 \text{ para } i \neq \ell$$

Em termos da expansão (3.4), isso significa  $C_i^{(0)}(t_0) = 0$  para  $i \neq \ell$ , pois o polinômio inteiro deve zerar neste caso:

$$C_{i \neq \ell}(t_0) = C_i^{(0)}(t_0) + \lambda C_i^{(1)}(t_0) + \mathcal{O}(\lambda^2) = 0 \Rightarrow C_i^{(0)}(t_0) = C_i^{(1)}(t_0) = \dots = 0$$

Já para  $i = \ell$ , teremos  $C_i^{(0)}(t_0) = 1$  e os demais coeficientes nulos, pois este é o único termo que não tem um fator de alguma potência de  $\lambda$ :

$$C_{i=\ell}(t_0) = C_\ell^{(0)}(t_0) + \lambda C_\ell^{(1)}(t_0) + \mathcal{O}(\lambda^2) = 1 \Rightarrow C_\ell^{(0)}(t_0) = 1 \text{ e } C_\ell^{(1)}(t_0) = C_\ell^{(2)}(t_0) = \dots = 0$$

ou seja,  $C_i^{(0)}(t_0) = \delta_{i\ell}$ . Lembre-se porém que o coeficiente  $C_i^{(0)}(t)$  é independente do tempo e portanto  $C_i^{(0)}(t) = C_i^{(0)}(t_0) = \delta_{i\ell}$  para qualquer instante  $t$ . Dessa forma, aplicando o coeficiente  $C_i^{(0)}(t) = \delta_{i\ell}$  em (3.6) teremos que

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} [\lambda C_k^{(1)}(t)] &= \sum_i C_i^{(0)}(t) \langle \phi_k(t) | \lambda \hat{\mathcal{H}}_1 | \phi_i(t) \rangle \\ &= \sum_i \delta_{i\ell} \langle \phi_k(t) | \lambda \hat{\mathcal{H}}_1 | \phi_i(t) \rangle \\ &= \langle \phi_k(t) | \lambda \hat{\mathcal{H}}_1 | \phi_\ell(t) \rangle \end{aligned}$$

logo para o instante inicial  $t_0$  sendo pertencente ao passado distante temos que

$$i\hbar \frac{d}{dt} [\lambda C_k^{(1)}(t)] = \langle \phi_k(t) | \lambda \hat{\mathcal{H}}_1 | \phi_\ell(t) \rangle \quad (3.8)$$

## 3.2 Probabilidade e taxa de transição

### 3.2.1 Probabilidade de transição em primeira ordem

Estudaremos neste capítulo os casos em que podemos separar a perturbação na hamiltoniana como

$$\lambda \hat{\mathcal{H}}_1 = \lambda \tilde{\mathcal{H}}_1 f(t) \quad (3.9)$$

em que  $\lambda \tilde{\mathcal{H}}_1$  é um operador independente do tempo e  $f(t)$  uma função dependendo exclusivamente do tempo (não é um operador). Usamos agora a equação (3.8) obtida ao final da última seção com a diferença de que os autoestados evoluem no tempo da seguinte forma:

$$|\phi_k(t)\rangle = e^{-i/\hbar(t-t_0)\hat{\mathcal{H}}_0} |\phi_k(t_0)\rangle = e^{-i/\hbar(t-t_0)E_k} |\phi_k(t_0)\rangle$$

Usando esses autoestados a equação (3.8) e (3.9) se torna

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} [\lambda C_k^{(1)}(t)] &= \langle \phi_k(t) | \lambda \tilde{\mathcal{H}}_1 | \phi_\ell(t) \rangle \\ &= \langle \phi_k(t_0) | e^{i/\hbar E_k(t-t_0)} [\lambda \tilde{\mathcal{H}}_1 f(t)] e^{-i/\hbar E_\ell(t-t_0)} | \phi_\ell(t_0) \rangle \\ &= \langle \phi_k(t_0) | \tilde{\mathcal{H}}_1 | \phi_\ell(t_0) \rangle e^{i/\hbar(E_k-E_\ell)(t-t_0)} f(t) \end{aligned}$$

Diferentemente da equação (3.6), usando nosso resultado do exemplo da última seção (3.8), podemos facilmente resolver essa equação diferencial integrando em ambos os lados em  $dt'$  de  $t_0$  a  $t$  (perceba que fiz a mudança  $\ell \longleftrightarrow i$ ):

$$\lambda C_k^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \langle \phi_k(t_0) | \lambda \tilde{\mathcal{H}}_1 | \phi_i(t_0) \rangle \int_{t_0}^t e^{i/\hbar(E_k-E_i)(t'-t_0)} f(t') dt' \quad (3.10)$$

A probabilidade da transição do estado  $|\phi_k(t)\rangle$  para o estado  $|\phi_i(t)\rangle$  é dada por  $\mathbb{P}_{i \rightarrow k}(t) = |C_k(t)|^2$ . Logo, usando a expansão (3.4), teremos que a probabilidade será dada por

$$\mathbb{P}_{i \rightarrow k}(t) = \left| C_k^{(0)}(t) + \lambda C_k^{(1)}(t) + \mathcal{O}(\lambda^2) \right|^2$$

Já vimos que  $\lambda C_k^{(1)}(t)$  é dado por (3.10), mas e  $C_k^{(0)}(t)$ ? Como vimos do exemplo ao final da última seção,  $C_k^{(0)}(t) = \delta_{ki}$  (em que troquei os índices  $i \rightarrow k$  e  $\ell \rightarrow i$ ). Porém, no calculo da probabilidade da transição de estados, não é de nosso interesse o caso em que  $k = i$  (probabilidade de após o estímulo externo o sistema se manter no mesmo estado de energia), logo  $k \neq i$  e  $C_k^{(0)}(t) = 0$  consequentemente. Portanto, para uma aproximação em primeira ordem, podemos dizer que sendo  $k \neq i$ ,

$$\mathbb{P}_{i \rightarrow k}(t) = \left| C_k^{(0)}(t) + \lambda C_k^{(1)}(t) + \mathcal{O}(\lambda^2) \right|^2 = \left| \lambda C_k^{(1)}(t) + \mathcal{O}(\lambda^2) \right|^2 \approx \left| \lambda C_k^{(1)}(t) \right|^2$$

Usando (3.10) obtemos uma expressão para a probabilidade de transição em primeira ordem:

$$\mathbb{P}_{i \rightarrow k}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle \phi_k(t_0) | \lambda \tilde{\mathcal{H}}_1 | \phi_i(t_0) \rangle \right|^2 \left| \int_{t_0}^t e^{i/\hbar(E_k-E_i)(t'-t_0)} f(t') dt' \right|^2 \quad (3.11)$$

### 3.2.2 Perturbação Harmônica

Uma das mais importantes perturbações dependentes do tempo é a harmônica, dado sua utilidade em modelar a absorção e emissão de fótons por átomos. Usaremos esta perturbação substituindo  $\lambda\hat{\mathcal{H}}_1$  como (o fator 2, como veremos, é conveniente ao longo dos cálculos):

$$\lambda\hat{\mathcal{H}}_1 = \begin{cases} 0 & , \text{ para } t \leq 0 \\ 2\lambda\tilde{\mathcal{H}}_1 \cos(\omega t) & , \text{ para } t > 0 \end{cases} \quad (3.12)$$

Substituindo esse modelo na integral em (3.11), teremos

$$\begin{aligned} \int_0^t e^{i/\hbar(E_k-E_i)t'} 2 \cos(\omega t') dt' &= \int_0^t e^{i/\hbar(E_k-E_i)t'} (e^{i\omega t'} + e^{-i\omega t'}) dt' \\ &= \int_0^t \left\{ \exp \left[ i \left( \frac{E_k - E_i}{\hbar} + \omega \right) t' \right] + \exp \left[ i \left( \frac{E_k - E_i}{\hbar} - \omega \right) t' \right] \right\} dt' \\ &= \int_0^t (e^{i\Delta_+ t'} + e^{i\Delta_- t'}) dt' \\ &= \frac{e^{i\Delta_+ t} - 1}{i\Delta_+} + \frac{e^{i\Delta_- t} - 1}{i\Delta_-} \end{aligned}$$

em que definimos

$$\Delta_+ := \frac{E_k - E_i}{\hbar} + \omega \equiv \omega_{ki} + \omega \quad \& \quad \Delta_- := \frac{E_k - E_i}{\hbar} - \omega \equiv \omega_{ki} - \omega \quad (3.13)$$

Usando a identidade

$$e^{i\theta} - 1 = 2ie^{i\theta/2} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

podemos reescrever o resultado das integrais como

$$\frac{e^{i\Delta_+ t} - 1}{i\Delta_+} + \frac{e^{i\Delta_- t} - 1}{i\Delta_-} = \frac{2e^{i\Delta_+ t/2} \sin\left(\frac{\Delta_+ t}{2}\right)}{\Delta_+} + \frac{2e^{i\Delta_- t/2} \sin\left(\frac{\Delta_- t}{2}\right)}{\Delta_-} \quad (3.14)$$

Consideremos agora a identidade do módulo quadrado da soma de números complexos:

$$\left| \sum_{k=1}^n z_k \right|^2 = \sum_{k=1}^n A_k^2 + 2 \sum_{k < \ell} A_k A_\ell \cos(\theta_k - \theta_\ell) \quad (3.15)$$

em que  $z_k = A_k e^{i\theta_k}$ . Considerando os termos com senos em (3.14) conforme a notação da identidade:

$$z_1 = \left[ \frac{2}{\Delta_+} \sin\left(\frac{\Delta_+ t}{2}\right) \right] e^{i(\Delta_+ t/2)} \quad \& \quad z_2 = \left[ \frac{2}{\Delta_-} \sin\left(\frac{\Delta_- t}{2}\right) \right] e^{i(\Delta_- t/2)}$$

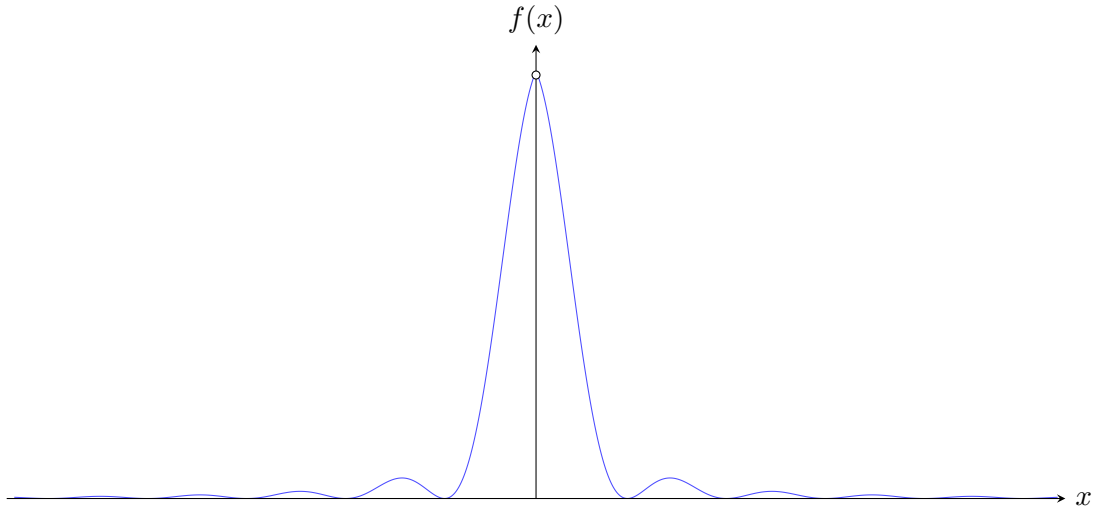
conforme (3.15), teremos como resultado da soma em módulo quadrado:

$$\begin{aligned} |z_1 + z_2|^2 &= \frac{4}{\Delta_+^2} \sin^2\left(\frac{\Delta_+ t}{2}\right) + \frac{4}{\Delta_-^2} \sin^2\left(\frac{\Delta_- t}{2}\right) + \\ &\quad + \frac{2 \cdot 4}{\Delta_+ \Delta_-} \sin\left(\frac{\Delta_+ t}{2}\right) \sin\left(\frac{\Delta_- t}{2}\right) \cos\left[\frac{t}{2}(\Delta_+ - \Delta_-)\right] \end{aligned} \quad (3.16)$$



Se plotarmos os gráficos do primeiro ou segundo termos desta soma, isto é, da função

$$f(x) = \frac{4}{x^2} \sin^2\left(\frac{xt}{2}\right) \quad (3.17)$$



**Figura 3.2:** Função (3.17) para  $t = 4.8$  s (curva azul) com uma singularidade em  $x = 0$ .

podendo  $x$  ser  $\Delta_+$  ou  $\Delta_-$ , vemos conforme a Fig. (3.2) que as maiores contribuições à este tipo de função são aquelas em torno do ponto de ressonância, isto é,  $x \approx 0$ .

➤ Lembre-se que o termo quadrado que estamos avaliando é proporcional à probabilidade de transição (3.11) de um estado  $i$  para um estado  $k$  e portanto a região do pico central do gráfico da Fig. 3.2 é a de maior relevância para este sistema dado que quando fugimos do intervalo desta região, a probabilidade cai drasticamente. Como exemplo, para um instante de tempo fixo  $t = 4.8$  s, temos que a região externa à central tem sua área de  $\approx 0.1\%$  se comparada com a mesma.

Dado o argumento de maior probabilidade utilizado, consideraremos os pontos nas proximidades dos máximos:  $\Delta_+ \approx 0$  e  $\Delta_- \approx 0$  (isto é, os pontos  $\omega_{ki} \approx \pm\omega$ ). Perceba para  $\Delta_+ \approx 0$  temos conforme sua definição (3.13) que

$$E_k = E_i - \hbar\omega \Rightarrow E_i > E_k \quad (\text{emissão}) \quad (3.18)$$

➤ Neste caso estamos estudando o que chamamos de emissão estimulada. Como veremos futuramente existe uma outra possibilidade de emissão chamada de espontânea, que ocorre naturalmente (sem uma perturbação externa).

e da mesma forma para  $\Delta_- \approx 0$ , conforme (3.13),

$$E_k = E_i + \hbar\omega \Rightarrow E_k > E_i \quad (\text{absorção}) \quad (3.19)$$

A interpretação física dessas equações de conservação de energia pode ser relacionada à excitação de um átomo devido a absorção de um fóton de energia  $\hbar\omega$ , como em (3.19) ou o contrário devido à emissão de um fóton, como em 3.18), de mesma energia.

Consideraremos as duas possibilidades  $\omega_{ki} \approx \pm\omega$  observando de que forma essa aproximação simplifica nossa atual expressão para a probabilidade de transição, especificamente o termo de soma de módulo ao quadrado (3.16).

- $\omega_{ki} \approx +\omega$ :

Para este caso como vimos  $\Delta_- \approx 0$  e conforme (3.13) temos que  $\Delta_+ \approx 2\omega$ . Notemos portanto que para a ressonância  $\omega_{ki} \approx +\omega$  teremos que o termo dominante será o segundo em (3.16):

$$\frac{4}{\Delta_-^2} \sin^2\left(\frac{\Delta_- t}{2}\right) \gg \frac{4}{\Delta_+^2} \sin^2\left(\frac{\Delta_+ t}{2}\right) + \frac{2 \cdot 4}{\Delta_+ \Delta_-} \sin\left(\frac{\Delta_+ t}{2}\right) \sin\left(\frac{\Delta_- t}{2}\right) \cos\left[\frac{t}{2}(\Delta_+ - \Delta_-)\right]$$

repare que este termo é dominante, pois decai quadraticamente com  $\Delta_-$  (que tende a 0) enquanto o termo misto decai linearmente em  $\Delta_-$ . Nos permitindo escrever a probabilidade de transição de absorção como

$$\mathbb{P}_{i \rightarrow k}^{\text{abs}}(t) = \frac{4}{\hbar^2} \left| \langle \phi_k | \lambda \tilde{\mathcal{H}}_1 | \phi_i \rangle \right|^2 \frac{\sin^2\left[\frac{t}{2}(\omega_{ki} - \omega)\right]}{(\omega_{ki} - \omega)^2} \quad (3.20)$$

- $\omega_{ki} \approx -\omega$ :

Da mesma forma que para o outro ponto, temos para este caso que  $\Delta_+ \approx 0$  e  $\Delta_- \approx -\omega$  e consequentemente para  $\omega_{ki} \approx -\omega$ ,

$$\frac{4}{\Delta_+^2} \sin^2\left(\frac{\Delta_+ t}{2}\right) \gg \frac{4}{\Delta_-^2} \sin^2\left(\frac{\Delta_- t}{2}\right) + \frac{2 \cdot 4}{\Delta_+ \Delta_-} \sin\left(\frac{\Delta_+ t}{2}\right) \sin\left(\frac{\Delta_- t}{2}\right) \cos\left[\frac{t}{2}(\Delta_+ - \Delta_-)\right]$$

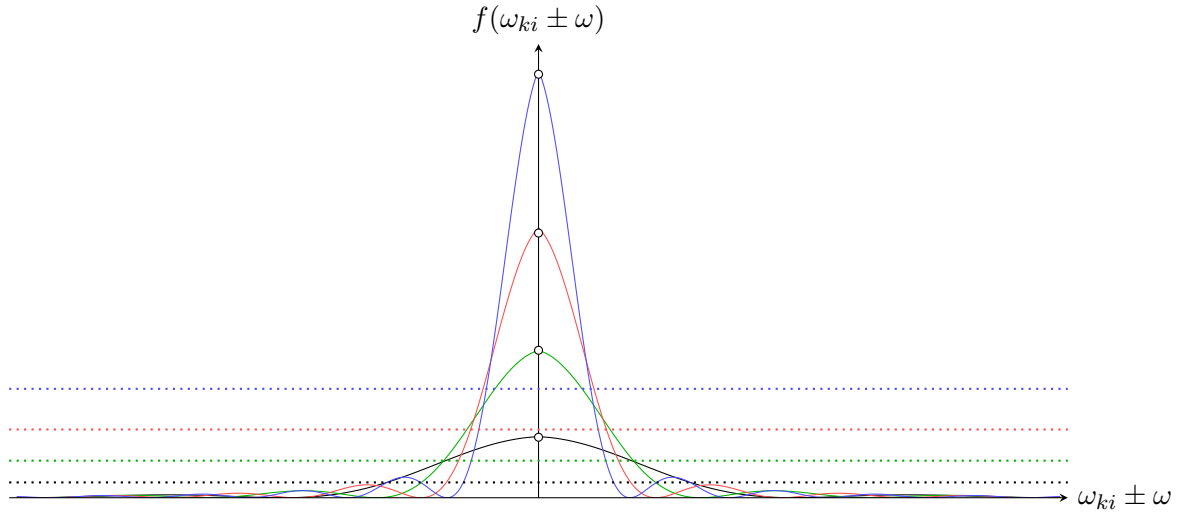
aproximando nossa probabilidade de transição de emissão para

$$\mathbb{P}_{i \rightarrow k}^{\text{emi}}(t) = \frac{4}{\hbar^2} \left| \langle \phi_k | \lambda \tilde{\mathcal{H}}_1 | \phi_i \rangle \right|^2 \frac{\sin^2\left[\frac{t}{2}(\omega_{ki} + \omega)\right]}{(\omega_{ki} + \omega)^2} \quad (3.21)$$

Ambas as probabilidades de transição de absorção (3.20) e emissão (3.21) podem ser consideradas escrevendo-se uma forma geral

$$\mathbb{P}_{i \rightarrow k}(t) = \frac{4}{\hbar^2} \left| \langle \phi_k | \lambda \tilde{\mathcal{H}}_1 | \phi_i \rangle \right|^2 \frac{\sin^2\left[\frac{t}{2}(\omega_{ki} \pm \omega)\right]}{(\omega_{ki} \pm \omega)^2} \quad (3.22)$$

em que o sinal de + representa a de emissão e o de - a de absorção (repare também que omitimos a dependência de  $\phi_k$  e  $\phi_i$  com o instante do passado distante  $t_0$ ). Analisemos agora os limites temporais esboçando primeiramente um gráfico da função (3.17) em função de  $\omega_{ki} \pm \omega$  para diferentes valores de  $t$  (não considerando a mudança de amplitude do responsável pelo termo  $\frac{4}{\hbar^2} |\langle \phi_k | \lambda \tilde{\mathcal{H}}_1 | \phi_i \rangle|^2$ ):



**Figura 3.3:** Função (3.17) para tempos distintos com singularidades em  $\omega_{ki} = \omega$ . As linhas tracejadas correspondem aos tempos  $\frac{t^2}{4}$ , que, conforme a análise que faremos abaixo (sobre  $t \rightarrow 0$ ), são úteis.

Podemos ser levados a pensar que  $\omega_{ki} \pm \omega$  é uma variável discreta e que a função acima não existe, pois a energia  $E_i$  é discreta, no entanto a energia  $E_k$  pode ser considerada aproximadamente contínua, tendo em mente que estamos interessados em muitos estados com energia  $E \sim E_k$ , o que nos leva ao conceito de continuidade intuitivamente.

Como podemos ver na Fig. 3.3, ao reduzirmos o valor de  $t$ , o pico central se torna cada vez mais o único proeminente. Já para valores maiores de  $t$ , vemos que o pico central se torna imensamente maior que os demais, se assemelhando com uma função delta de Dirac. Ao estudarmos a probabilidade de transição entre autoestados de energia temos como uma ferramenta de maior utilidade, a chamada taxa de transição:

$$W_{i \rightarrow k} = \frac{dP_{i \rightarrow k}}{dt} \quad (3.23)$$

que nos permite avaliar a variação da probabilidade conforme cada instante. Para confirmar o comportamento da probabilidade em seus extremos, tomamos os limites  $t \rightarrow 0$  e  $t \rightarrow \infty$  conferindo também a taxa de transição para ambos os casos:

- **$t \rightarrow 0$ :** Para pequenos instantes, podemos expandir o  $\sin[\frac{t}{2}(\omega_{ki} \pm \omega)]$  em Taylor considerando somente termos de primeira ordem

$$\lim_{t \rightarrow 0} P_{i \rightarrow k}(t) \approx \frac{4}{\hbar^2} \left| \langle \phi_k | \lambda \tilde{\mathcal{H}}_1 | \phi_i \rangle \right|^2 \frac{(\frac{t}{2})^2 (\omega_{ki} - \omega)^2}{(\omega_{ki} - \omega)^2}$$

ou seja

$$P_{i \rightarrow k}(t \rightarrow 0) \approx \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle \phi_k | \lambda \tilde{\mathcal{H}}_1 | \phi_i \rangle \right|^2 t^2 \quad (3.24)$$

Podemos a partir deste cálculo notar que tal limite nos leva a uma dependência quadrática com o tempo e a ausência de qualquer dependência com  $\omega_{ki}$  que, conforme sua definição (3.13), implica na não dependência com as energias dos estados de transição  $E_k$  e  $E_i$ . Essa probabilidade resulta

na seguinte taxa de transição

$$W_{i \rightarrow k}(t \rightarrow 0) \approx \frac{2}{\hbar^2} \left| \langle \phi_k | \lambda \tilde{\mathcal{H}}_1 | \phi_i \rangle \right|^2 t \quad (3.25)$$

sendo a variação temporal evidentemente linear.

- $t \rightarrow \infty$ : Para instantes do futuro distante, podemos usar o limite  
(Escrever o argumento sobre o limite - Jimeens)

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{\sin^2\left(\frac{ax}{2}\right)}{x^2} = \frac{\pi}{2} \delta(a), \quad (3.26)$$

para  $a = \omega_{ki} \pm \omega$  e  $x = \frac{t}{2}$ , obtendo

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P_{i \rightarrow k}(t) \approx \left[ \frac{\pi t}{2} \delta(\omega_{ki} \pm \omega) \right] \frac{4}{\hbar^2} \left| \langle \phi_k | \lambda \tilde{\mathcal{H}}_1 | \phi_i \rangle \right|^2$$

usando

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2\left[\frac{t}{2}(\omega_{ki} \pm \omega)\right]}{(\omega_{ki} \pm \omega)^2} \cdot \frac{t}{t} = \frac{\pi t}{2} \delta(\omega_{ki} \pm \omega),$$

ou seja

$$P_{i \rightarrow k}(t \rightarrow \infty) \approx \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \langle \phi_k | \lambda \tilde{\mathcal{H}}_1 | \phi_i \rangle \right|^2 t \delta(\omega_{ki} \pm \omega) \quad (3.27)$$

Imediatamente podemos perceber a dependência linear com o tempo da expressão para a probabilidade em instantes do futuro distante. Além de ser linear no tempo, é possível reparar que nosso resultado é proporcional a um delta de Dirac em  $\omega_{ki} \pm \omega$ . Abrindo  $\omega_{ki}$  conforme sua definição em (3.13), podemos escrever que usando a propriedade

$$\delta(ax) = \frac{1}{a} \delta(x)$$

o delta de Dirac como

$$\begin{aligned} \delta(\omega_{ki} \pm \omega) &= \delta\left(\frac{E_k - E_i}{\hbar} \pm \omega\right) \\ &= \delta\left[\frac{1}{\hbar}(E_k - E_i \pm \hbar\omega)\right] \\ &= \hbar \delta(E_k - E_i \pm \hbar\omega) \end{aligned}$$

Temos dentro do delta de Dirac um termo de conservação de energia dado a emissão ou absorção de um fóton correspondente às equações (3.18) e (3.19) respectivamente. Isso significa que a probabilidade de transição não se anula devido ao delta somente se for respeitada as expressões (3.18) ou (3.19), não podendo haver ambas possibilidades simultaneamente, implicando na conservação de energia. Nossa expressão para a probabilidade de transição no limite de instantes do futuro distante se torna então

$$P_{i \rightarrow k}(t \rightarrow \infty) \approx \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \phi_k | \lambda \tilde{\mathcal{H}}_1 | \phi_i \rangle \right|^2 t \delta(E_k - E_i \pm \hbar\omega) \quad (3.28)$$

A taxa de transição para esse limite será evidentemente constante no tempo:

$$W_{i \rightarrow k}(t \rightarrow \infty) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \phi_k | \lambda \tilde{\mathcal{H}}_1 | \phi_i \rangle \right|^2 \delta(E_k - E_i \pm \hbar\omega) \quad (3.29)$$

- Perceba que graficamente a probabilidade de transição, representada em diferentes instantes na Fig.(), tem a altura de seu máximo do pico central (cuja probabilidade é a mais relevante) dependente de  $t^2$ :

$$P_{i \rightarrow k}^{\max}(t) = \lim_{\omega_{ki} \pm \omega \rightarrow 0} \frac{\sin^2[\frac{t}{2}(\omega_{ki} \pm \omega)]}{(\omega_{ki} \pm \omega)^2} \approx \frac{\frac{t^2}{4}(\omega_{ki} \pm \omega)^2}{(\omega_{ki} \pm \omega)^2} = \frac{t^2}{4}$$

enquanto os limites do pico central são proporcionais a  $\frac{1}{t}$  dado que

$$\frac{\sin^2[\frac{t}{2}(\pm \frac{2\pi}{t})]}{(\pm \frac{2\pi}{t})^2} = 0$$

dessa forma, quando tomamos o limite  $t \rightarrow \infty$ , a altura do pico cresce quadraticamente indefinidamente e sua largura cai linearmente, assumindo a forma característica do delta de Dirac.

A expressão (3.29) é chamada de primeira regra de ouro de Fermi (para níveis discretos de energia) e é de grande utilidade para o estudo de linhas espectrais ao permitir o cálculo da taxa de transição em termos a emissão (+) ou absorção (−) de fótons por átomos. Dado que tenhamos um espectro de algum elemento como o da Fig.() (energia  $\times$  intensidade) obtido sob longa exposição ( $t \rightarrow \infty$ ), podemos ler seu comportamento de acordo com a primeira lei de ouro de Fermi (3.29).

A intensidade luminosa está relacionada ao número de fótons incidentes ao ser feito o espectro do elemento, o que nos leva a ter uma interpretação probabilística dessa grandeza (mais fótons terão uma certa energia se sua probabilidade de adquirirem aquele valor for maior). Dessa forma a intensidade do eixo vertical está intrinsecamente relacionada à probabilidade de transição (que por sua vez se associa à taxa de transição por meio de (3.23)). Temos consequentemente que a amplitude de cada pico está diretamente ligada ao termo  $|\langle \phi_k | \lambda \tilde{\mathcal{H}}_1 | \phi_i \rangle|^2$ , cujas características advêm do conhecimento dos autoestados não perturbados do sistema  $|\phi_k(t)\rangle$  e da a modelagem sobre a perturbação  $\lambda \tilde{\mathcal{H}}_1$ . Já o delta de Dirac da equação (3.29) exprime graficamente os picos acentuados do espectro de energia da Fig.().

- Em termos do que discutimos com relação ao limite (3.26), vimos que a curva de probabilidade se torna cada vez mais localizada em torno de uma energia específica conforme o instante se aproxima do futuro distante. Usando o princípio da incerteza entre energia e tempo (em que  $\Delta t$  é o intervalo de tempo em que a perturbação ficou ligada) para o sistema e aproximando  $\Delta E \cdot \Delta t \sim \hbar/2$  (dado que somente para essa ordem temos probabilidade apreciável), temos no caso de absorção:

$$|E_k - (E_i + \hbar\omega)| \approx \frac{\hbar}{2t} \Rightarrow E_{\text{final}} = E_{\text{inicial}} + \frac{\hbar}{2t}$$

isto é, não há conservação de energia no sistema quando a perturbação permaneceu ligada em intervalos curtos. Contudo para nossa análise em  $t \rightarrow \infty$  (intervalos longos), é evidente que  $E_{\text{final}} \approx E_{\text{inicial}}$  (conservação de energia) tornando a distribuição de probabilidades para diferentes energias (3.22) estritamente sobre um único valor, o que graficamente corresponde a um delta de Dirac.

### 3.2.3 Probabilidade de transição para espectro contínuo

Fizemos nossa análise sobre a probabilidade e taxa de transição entre estados de um espectro discreto. Para situações mais práticas, tal como a da espectrografia, é útil tratarmos também do espectro contínuo (também chamado de banda) de forma a incluir por exemplo a possibilidade de ionização dos átomos. Dado uma energia suficientemente grande, um elétron contido em um átomo pode escapar do potencial deste (cujos níveis de energia são discretizados tal como vimos para o átomo de hidrogênio) levando a partícula a um contínuo de níveis de energia (níveis de energia muito próximos e dessa forma muito semelhantes).

Consideremos agora o estado inicial como discreto e o final como contínuo (ionização ao absorver um fóton de alta energia), podemos descrever o contínuo como uma sequência de  $N$  níveis de energia finais  $E_{k_1}, E_{k_2}, E_{k_3}, \dots, E_{k_N}$ . A probabilidade de transição de um nível discreto de energia  $E_i$  para o contínuo seria então dada pela soma da transição de  $i$  para cada um dos níveis finais pertencentes ao contínuo  $k$ :

$$\mathbb{P}_{i \rightarrow k} = \mathbb{P}_{i \rightarrow k_1} + \mathbb{P}_{i \rightarrow k_2} + \dots + \mathbb{P}_{i \rightarrow k_N} = \sum_{j=1}^N \mathbb{P}_{i \rightarrow k_j}$$

sendo  $N$  um valor grande, podemos passar o somatório para o contínuo. Primeiro, notemos que agora teremos que o número de níveis de energia entre  $E_k$  e  $E_k + dE_k$  é dado por

$$dN = g(E_k) dE_k$$

em que temos agora  $E_k$  (energia final) como variável contínua e  $g(E_k)$  é a densidade de energia dos níveis (o que significa que não precisam ser igualmente espaçados).

O somatório da probabilidade para o contínuo passa a ser então uma integral, em que os limites de integração são dados por  $E_k \pm \Delta$ , sendo  $\Delta$  um parâmetro com unidades de energia funcionando semelhantemente a uma incerteza experimental, dando a ideia de largura à banda:

$$\sum_{j=1}^N \mathbb{P}_{i \rightarrow k_j} \rightarrow \int_{E_k - \Delta}^{E_k + \Delta} \mathbb{P}_{i \rightarrow k} g(E'_k) dE'_k$$

Podemos substituir  $\mathbb{P}_{i \rightarrow k}$  por (3.22) (lembrando da definição de  $\omega_{ki}$  em (3.13) e levando em conta que o raciocínio para emissão é análogo):

$$\frac{4}{\hbar^2} \left| \langle \phi_k | \lambda \tilde{\mathcal{H}}_1 | \phi_i \rangle \right|^2 \int_{E_k - \Delta}^{E_k + \Delta} \frac{\sin^2 \left[ \left( \frac{E'_k - E_i}{\hbar} \pm \omega \right) \frac{t}{2} \right]}{\left( \frac{E'_k - E_i}{\hbar} \pm \omega \right)^2} g(E'_k) dE'_k$$

e multiplicando o numerador e denominador por  $t^2/4$

$$\frac{1}{\hbar^2} \left| \langle \phi_k | \lambda \tilde{\mathcal{H}}_1 | \phi_i \rangle \right|^2 t^2 \int_{E_k - \Delta}^{E_k + \Delta} \frac{\sin^2 \left[ \left( \frac{E'_k - E_i}{\hbar} \pm \omega \right) \frac{t}{2} \right]}{\left[ \left( \frac{E'_k - E_i}{\hbar} \pm \omega \right) \frac{t}{2} \right]^2} g(E'_k) dE'_k$$

nos permite definir a substituição de variável

$$\beta \equiv \left( \frac{E'_k - E_i}{\hbar} \pm \omega \right) \frac{t}{2}$$

cujos diferencial é dado por

$$dE'_k = \frac{2\hbar}{t} d\beta$$

aplicando a mudança de variável (perceba que contive os limites de integração transformados como  $\beta_1$  e  $\beta_2$ ):

$$\frac{1}{\hbar^2} \left| \langle \phi_k | \lambda \tilde{\mathcal{H}}_1 | \phi_i \rangle \right|^2 t^2 \int_{\beta_1}^{\beta_2} \frac{\sin^2 \beta}{\beta^2} g(E'_k) \left( \frac{2\hbar}{t} d\beta \right) = \frac{2}{\hbar} \left| \langle \phi_k | \lambda \tilde{\mathcal{H}}_1 | \phi_i \rangle \right|^2 t \int_{\beta_1}^{\beta_2} \frac{\sin^2 \beta}{\beta^2} g(E'_k) d\beta$$

iremos supor agora que dentro do intervalo da banda  $2\Delta$ ,  $g(E'_k)$  varia lentamente com  $E'_k$  nos permitindo admiti-lo como aproximadamente constante. Além disso, notemos que a função  $\sin^2 \beta / \beta^2$  semelhantemente à já estudada (3.17) tem sua maior contribuição em seu pico central, com oscilações de baixa amplitude em torno deste, caindo à zero rapidamente. Essa baixa contribuição da maior parte da curva nos permite incluir além do intervalo da banda (em torno de uma energia  $E'_k$ ) toda a extensão do espectro ( $[\beta_1, \beta_2] \rightarrow [-\infty, +\infty]$ ), dado que o erro ao considerarmos toda a função é mínimo. Considerando essas aproximações, podemos escrever

$$\begin{aligned} \frac{2}{\hbar} \left| \langle \phi_k | \lambda \tilde{\mathcal{H}}_1 | \phi_i \rangle \right|^2 t \int_{\beta_1}^{\beta_2} \frac{\sin^2 \beta}{\beta^2} g(E'_k) d\beta &\approx \frac{2}{\hbar} g(E'_k) \left| \langle \phi_k | \lambda \tilde{\mathcal{H}}_1 | \phi_i \rangle \right|^2 t \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \beta}{\beta^2} d\beta \right] \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \phi_k | \lambda \tilde{\mathcal{H}}_1 | \phi_i \rangle \right|^2 g(E'_k) t \end{aligned}$$

em que utilizei a identidade

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = \pi \quad (3.30)$$

Logo, a taxa de transição para entre níveis discretos e contínuos é dada por

$$W_{i \rightarrow k} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \phi_k | \lambda \tilde{\mathcal{H}}_1 | \phi_i \rangle \right|^2 g(E'_k) \quad (3.31)$$

essa é chamada de segunda regra de ouro de Fermi e assim como sua versão discreta (3.29), a primeira regra de ouro de Fermi, tem seu valor constate no tempo e aplicação direta em espectrografia para descrever a ionização. Temos porém que a taxa de transição nesse caso depende da densidade dos níveis de energia ao invés do delta de Dirac de conservação, cuja natureza depende do sistema a ser explorado. Resta a nós agora caracterizar a parte independente do tempo de nossa perturbação, isto é, o termo  $\lambda \tilde{\mathcal{H}}_1$ .

### 3.3 Hamiltoniana perturbada para ondas eletromagnéticas

#### 3.3.1 Hamiltoniana na presença de campo eletromagnético clássica

Para descrevermos a perturbação causada por radiação eletromagnética, devemos caracterizar  $\lambda \tilde{\mathcal{H}}_1$  devidamente. Para isso desenvolvemos nessa seção a demonstração da hamiltoniana de uma partícula carregada sob influência de um campo eletromagnético (esta seção portanto demandará conhecimentos prévios do aluno com relação ao conteúdo de eletromagnetismo). Começamos construindo a lagrangiana do sistema descrito. Para isso, levamos em conta uma das equações fundamentais do eletromagnetismo, a força de Lorentz:

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = q\mathbf{E} + q\mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad (3.32)$$

em que  $m$ ,  $q$  e  $v$  representam a massa, a carga e a velocidade da partícula respectivamente, enquanto  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$  os campos elétrico e magnético atuando respectivamente. Escolhendo uma lagrangiana cuja

equação de movimento equivalha à força de Lorentz:

$$\mathcal{L}_{\text{em}} = T - V = \underbrace{\frac{1}{2}mv^2}_{\text{cinética}} - \underbrace{q\phi + q\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}}_{\text{potencial}} \quad (3.33)$$

em que  $-q\phi$  e  $q\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}$  são as energias potenciais do campo elétrico e magnético respectivamente ( $\phi$  representa o potencial escalar do campo elétrico e  $\mathbf{A}$  o potencial vetor do campo magnético).

*Demonstração.* Testemos essa lagrangiana aplicando-a à equação de movimento para a componente  $x$  (as outras componentes seguem um raciocínio análogo):

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}_{\text{em}}}{\partial v_x} - \frac{\partial \mathcal{L}_{\text{em}}}{\partial x} = 0 \quad (3.34)$$

Lembrando que os campos  $\phi = \phi(\mathbf{r}, t)$  e  $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = (A_x(\mathbf{r}, t), A_y(\mathbf{r}, t), A_z(\mathbf{r}, t))$  dependem das coordenadas espaciais, aplicamos as derivadas em  $v_x$  e  $x$  sobre (3.33):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}_{\text{em}}}{\partial v_x} &= \frac{d}{dt} (mv_x + qA_x) = m \frac{dv_x}{dt} + q \frac{dA_x}{dt} \\ &= m \frac{dv_x}{dt} + q \left( \frac{dx}{dt} \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{dy}{dt} \frac{\partial A_x}{\partial y} + \frac{dz}{dt} \frac{\partial A_x}{\partial z} \right) \\ &= m \frac{dv_x}{dt} + q \left( v_x \frac{\partial A_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial A_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial A_x}{\partial z} \right) \\ \frac{\partial \mathcal{L}_{\text{em}}}{\partial x} &= -q \frac{\partial \phi}{\partial x} + q\mathbf{v} \cdot \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial x} = -q \frac{\partial \phi}{\partial x} + q \left( v_x \frac{\partial A_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial A_y}{\partial x} + v_z \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) \end{aligned}$$

Substituindo esses valores em (3.34), teremos:

$$\begin{aligned} m \frac{dv_x}{dt} + q \frac{\partial \phi}{\partial x} + q \left[ v_y \left( \frac{\partial A_x}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial x} \right) + v_z \left( \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) \right] + q \frac{\partial A_x}{\partial t} &= 0 \\ m \frac{dv_x}{dt} &= -q \left( \frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{\partial A_x}{\partial t} \right) - q \left[ v_y \left( \frac{\partial A_x}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial x} \right) + v_z \left( \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) \right] \\ m \frac{dv_x}{dt} &= q \left( -\frac{\partial \phi}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial t} \right) + q \left[ v_y \left( \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) + v_z \left( \frac{\partial A_z}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial z} \right) \right] \end{aligned}$$

Comparando essa equação com a força de Lorentz, temos que

$$\begin{aligned} E_x &= -\frac{\partial \phi}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial t} = -(\nabla \phi)_x - \frac{\partial (\mathbf{A})_x}{\partial t} \\ B_z &= \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} = (\nabla \times \mathbf{A})_z \\ B_y &= \frac{\partial A_z}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial z} = (\nabla \times \mathbf{A})_y \end{aligned}$$

Fazendo o mesmo raciocínio para as outras componentes, concluímos que

$$\begin{cases} \mathbf{E} &= -\nabla \phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \\ \mathbf{B} &= \nabla \times \mathbf{A} \end{cases} \quad (3.35)$$

o que corresponde à descrição eletromagnética dos campos. Logo, temos que a lagrangiana de fato funciona para a descrição de uma partícula carregada sob influência de um campo eletromagnético. ■



Dado que sabemos que nossa lagrangiana é capaz de descrever o sistema eletromagnético que estamos estudando, usemos a transformada de Legendre para uma partícula, de modo a obter a hamiltoniana correspondente:

$$\mathcal{H}_{\text{em}} = \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{v} - \mathcal{L}_{\text{em}} \quad (3.36)$$

o momento generalizado  $\hat{\mathbf{p}}$  tem sua componente  $x$  dada por

$$p_x = \frac{\partial \mathcal{L}_{\text{em}}}{\partial v_x} = mv_x + qA_x \rightarrow \mathbf{p} = m\mathbf{v} + q\mathbf{A}$$

aplicando esse momento à transformada de Legendre (3.36), obtemos

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{em}} &= (m\mathbf{v} + q\mathbf{A}) \cdot \mathbf{v} - \frac{1}{2}mv^2 + q\phi - q\mathbf{v} \cdot \mathbf{A} \\ &= mv^2 + q\mathbf{A} \cdot \mathbf{v} - \frac{1}{2}mv^2 + q\phi - q\mathbf{v} \cdot \mathbf{A} \\ &= \frac{1}{2}mv^2 + q\phi \end{aligned}$$

Como sabemos de mecânica hamiltoniana, devemos escrever  $\mathbf{v}$  em termos do momento generalizado  $\hat{\mathbf{p}}$ :

$$\mathbf{v} = \frac{1}{m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A})$$

nos permitindo escrever a hamiltoniana como

$$\mathcal{H}_{\text{em}} = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 + q\phi \quad (3.37)$$

Deduzimos essa hamiltoniana puramente usando eletromagnetismo clássico, para aplicarmos essa hamiltoniana como a perturbação de ondas eletromagnéticas sobre átomos ou partículas carregadas, devemos dar a ela um tratamento quântico.

### 3.3.2 Tratamento quântico e caracterização como onda EM

Para prosseguirmos com a descrição dessa hamiltoniana, devemos caracterizar o potencial  $\hat{\mathbf{A}}$  como operador. Expandindo o termo quadrático da hamiltoniana (3.37),

$$(\hat{\mathbf{p}} - q\hat{\mathbf{A}})^2 = \hat{\mathbf{p}}^2 - q\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}} - q\hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}} + q^2\hat{\mathbf{A}}^2$$

podemos dizer que os termos  $\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}}$  e  $\hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}}$  são idênticos considerando tanto  $\hat{\mathbf{A}}$  quanto  $\hat{\mathbf{p}}$  operadores? A princípio não! Isso porquê como estabelecemos  $\hat{\mathbf{A}} = \hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{r}}, t)$  e como sabemos conforme o princípio da incerteza, posição e momento não comutam.

Se ao invés de uma hamiltoniana eletromagnética genérica lidarmos com a situação de uma onda eletromagnética propagando-se ao longo da direção  $e_z$  (implicando que o vetor de onda e o vetor posição são paralelos:  $\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{r}} \rightarrow k\hat{z}$ ), teremos que  $\hat{\mathbf{A}} = \hat{\mathbf{A}}(\hat{z}, t)$ . Como para uma onda eletromagnética os campos oscilam somente nos eixos  $x$  e  $y$  (vide Fig.()),

temos que  $B_z = 0 \Rightarrow A_z = 0$ , dessa forma

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}} &= \hat{p}_x \hat{A}_x + \hat{p}_y \hat{A}_y + \underbrace{\hat{p}_z \hat{A}_z}_{=0} \\ &= \hat{p}_x \hat{A}_x(\hat{z}, t) + \hat{p}_y \hat{A}_y(\hat{z}, t) \\ &= A_x(\hat{z}, t) \hat{p}_x + A_y(\hat{z}, t) \hat{p}_y \\ &= \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}} \end{aligned}$$

isto é, para ondas planas eletromagnéticas:  $[\hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{A}}] = 0$  (note que podemos inverter os momentos  $p_x$  e  $p_y$  com  $A_y(\hat{z}, t)$  e  $A_x(\hat{z}, t)$  pois os dois últimos são função apenas de  $\hat{z}$  e não de  $\hat{x}$  e  $\hat{y}$ ).

Perceba que a escolha da direção de propagação em  $\hat{z}$  é utilizada aqui de forma a ilustrar o fato de que tendo os campos elétrico e magnético perpendiculares entre si (não tendo qualquer campo na direção de propagação) teremos a comutação de  $\hat{\mathbf{p}}$  e  $\hat{\mathbf{A}}$ . Dessa forma, não precisamos necessariamente usar nosso sistema de coordenadas sempre com  $\hat{z}$  como a direção de propagação (como generalizaremos em breve).

Considerando nossa hamiltoniana (3.37) para esse sistema em específico, e sabendo que tipicamente  $|\hat{\mathbf{A}}| \ll 1$  (com exceção de casos como os de um laser de alta potência) podemos reescrevê-la como

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{onda-em}} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \frac{1}{2m}(q^2 \hat{\mathbf{A}}^2 - 2q \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}}) + q\phi \approx \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{q}{m} \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}} + q\phi$$

De forma a não sobrecarregar nossa notação de operadores, simbolizarei com " $\wedge$ " apenas  $\hat{\mathbf{A}}$  e  $\hat{\mathbf{p}}$ .

Agora que especificamos nosso sistema como o de uma onda eletromagnética, temos de dizer quem são os campos  $\hat{\mathbf{A}}$  e  $\phi$  nesse caso, em termos técnicos, o calibre (gauge). Conhecidamente da teoria eletromagnética, o calibre para ondas planas se da por

$$\begin{cases} \hat{\mathbf{A}} &= 2A_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \hat{\mathbf{e}} \\ \hat{\phi} &= 0 \end{cases} \quad (3.38)$$

em que  $\hat{\mathbf{e}}$  é a polarização (direção do campo elétrico definido de tal forma que  $\hat{\mathbf{e}} \perp \mathbf{k}$ ). Esse calibre é escolhido de modo que usando o campo eletromagnético definido por potenciais (3.35), chegamos às conhecidas equações dos campos para ondas:

$$\mathbf{E} = -\nabla \hat{\phi} - \frac{\partial \hat{\mathbf{A}}}{\partial t} = -\frac{\partial \hat{\mathbf{A}}}{\partial t} = -2A_0 \omega \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \hat{\mathbf{e}} \quad \text{com } \mathbf{E} \perp \mathbf{k} \quad (3.39)$$

e

$$\mathbf{B} = \nabla \times \hat{\mathbf{A}} = -2A_0 \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) (\hat{\mathbf{e}} \times \mathbf{k}) \quad \text{com } \mathbf{B} \perp \mathbf{E} \perp \mathbf{k} \quad (3.40)$$

com

$$\frac{E}{B} = \frac{\omega}{k} = c$$

cumprindo assim todas as características da onda eletromagnética harmônica. Teríamos portanto até essa etapa, que a hamiltoniana perturbada (devido à uma emissão ou absorção de uma onda eletromagnética) é dada por

$$\lambda \hat{\mathcal{H}}_1(t) = \begin{cases} 0 & , \quad \text{para } t \leq 0 \\ 2 \left( -\frac{q}{m} A_0 \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{e}} \right) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) & , \quad \text{para } t > 0 \end{cases} \quad (3.41)$$

Perceba que estamos próximos do formato da perturbação harmônica que utilizamos nas seções anteriores (3.12). Contudo podemos ver que o cosseno contém além do termo temporal  $\omega t$ , o espacial  $\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{r}}$ . Para que nos adequemos à hamiltoniana perturbada (3.12), devemos fazer a chamada aproximação de dipolo.

### 3.3.3 Aproximação de Dipolo

Ao escrevermos o cosseno da hamiltoniana (3.41) em termos de exponenciais complexas:

$$\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) = \frac{1}{2}[e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}] = \frac{1}{2}(e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-i\omega t} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{i\omega t})$$

vemos que  $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$  e  $e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$  são as únicas dependências espaciais. Nesse ponto de nosso raciocínio, devemos considerar a escala das distâncias  $\mathbf{r}$ , como estamos lidando com o sistema composto por um átomo sendo perturbado por radiação eletromagnética, as distâncias tipicamente relevantes de  $\mathbf{r}$  para esse caso (em que a probabilidade associada à função de onda do átomo não é insignificante, veja Fig.()) estarão na escala deste, isto é  $r \sim a_0 \approx 0.5 \text{ \AA}$  (raio de Bohr).

Contudo, para ondas eletromagnéticas no entorno da luz visível (não considerando extremos do espectro eletromagnético como ondas de rádio com  $\lambda \sim 10^3 \text{ m}$  ou raios gama com  $\lambda \sim 10^{-12} \text{ m}$ ) podemos dizer que seu comprimento de onda por praticidade de cálculo é  $\lambda \sim 500 \text{ nm} \Rightarrow k \sim 2\pi/5000 \text{ 1/\AA}$ . Dessa forma

$$kr \sim \frac{2\pi}{5000} \cdot 0.5 \frac{\text{\AA}}{\text{\AA}} \approx \frac{2\pi}{10^4} \ll 1$$

Nos permitindo realizar a chamada aproximação de dipolo, em que excluimos a partir de termos de ordem linear:

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \mathcal{O}[(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2] \approx 1 \quad (3.42)$$

Em resumo, ao realizarmos essa aproximação de dipolo, estamos constatando que as dimensões atômicas são muito menores do que as do comprimento de onda (para ondas de frequência próxima do espectro visível).

➤ O termo "dipolo" surge no nome desta aproximação pois a parte independente perturbativo do tempo em (3.41) é proporcional à  $\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{e}}$ , que determina a orientação do momento linear com o campo elétrico, relacionando ao conceito do dipolo elétrico clássico.

A aproximação de dipolo à primeira vista talvez pareça grosseira. Contudo, no contexto de transições atômicas, mesmo para experimentos muito precisos, utilizar somente a ordem zero é satisfatório. Com essa aproximação em mente, podemos escrever a hamiltoniana perturbada de forma análoga à trabalhada nas seções anteriores (3.12), identificando  $\lambda \hat{\mathcal{H}}_1$ , para  $t > 0$ :

$$\lambda \hat{\mathcal{H}}_1 \approx -\frac{q}{m} A_0 \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{e}} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) = 2 \left( -\frac{q}{m} A_0 \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{e}} \right) \cos \omega t \Rightarrow \lambda \tilde{\mathcal{H}}_1 = -\frac{q}{m} A_0 \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{e}}$$

Concluimos que nossa hamiltoniana perturbada para o caso de ondas eletromagnéticas será

$$\lambda \hat{\mathcal{H}}_1(t) = \begin{cases} 0 & , \text{ para } t \leq 0 \\ 2 \left( -\frac{q}{m} A_0 \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{e}} \right) \cos(\omega t) & , \text{ para } t > 0 \end{cases} \quad (3.43)$$

## 3.4 Regras de Seleção

Podemos agora aplicar nossa hamiltoniana perturbada recém adquirida à segunda regra de ouro de Fermi (3.31), para isso, primeiro demonstremos que

$$\mathbf{p} = \frac{i}{\hbar} m [\hat{\mathcal{H}}_0, \mathbf{r}] \quad \text{para} \quad \hat{\mathcal{H}}_0 = \frac{p^2}{2m} + V(r)$$

$$\begin{aligned}
\frac{i}{\hbar}m[\hat{\mathcal{H}}_0, \mathbf{r}] &= \frac{i}{\hbar}m \left[ \frac{p^2}{2m} + V(r), \mathbf{r} \right] \\
&= \frac{i}{\hbar}m \left[ \frac{p^2}{2m}, \mathbf{r} \right] + \frac{i}{\hbar}m[V(r), \mathbf{r}] \\
&= \frac{i}{\hbar}m \frac{1}{2m} [p^2, \mathbf{r}] \\
&= \frac{i}{2\hbar} (\mathbf{p} \cdot [\mathbf{p}, \mathbf{r}] + [\mathbf{p}, \mathbf{r}] \cdot \mathbf{p}) \\
&= \frac{i}{2\hbar} (-i\hbar - i\hbar) \\
&= \mathbf{p}
\end{aligned}$$

Utilizando essa relação em na segunda regra de ouro de Fermi (3.31), obtemos

$$\begin{aligned}
W_{i \rightarrow k} &= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \phi_k | \lambda \tilde{\mathcal{H}}_1 | \phi_i \rangle \right|^2 g(E'_k) \\
&= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \phi_k | \left( \frac{q}{m} A_0 \hat{\mathbf{p}} \right) | \phi_i \rangle \right|^2 g(E'_k) \\
&= \frac{2\pi}{\hbar} \frac{q^2}{m^2} A_0^2 |\langle \phi_k | \hat{\mathbf{p}} | \phi_i \rangle|^2 g(E'_k) \\
&= \frac{2\pi}{\hbar} \frac{q^2}{m^2} A_0^2 \frac{m^2}{\hbar^2} \left| \langle \phi_k | [\hat{\mathcal{H}}_0, \mathbf{r}] | \phi_i \rangle \right|^2 g(E'_k) \\
&= \frac{2\pi}{\hbar^3} q^2 A_0^2 \left| \langle \phi_k | (\hat{\mathcal{H}}_0 \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}} - \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}} \hat{\mathcal{H}}_0) | \phi_i \rangle \right|^2 g(E'_k) \\
&= \frac{2\pi}{\hbar^3} q^2 A_0^2 (E_k \langle \phi_k | \mathbf{r} | \phi_i \rangle \cdot \hat{\mathbf{e}} - \langle \phi_k | \mathbf{r} | \phi_i \rangle \cdot \hat{\mathbf{e}} E_i)^2 g(E'_k) \\
&= \frac{2\pi}{\hbar^3} q^2 A_0^2 (E_k - E_i)^2 |\langle \phi_k | \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}} | \phi_i \rangle|^2 g(E'_k)
\end{aligned}$$

lembrando que desde de o início do raciocínio argumentamos que  $E_k - E_i \sim \pm \hbar \omega$  sendo o sinal de + para absorção (3.19) e o de - para emissão (3.18):

$$\begin{aligned}
W_{i \rightarrow k} &= \frac{2\pi}{\hbar^3} \hbar^2 \omega^2 q^2 A_0^2 |\langle \phi_k | \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}} | \phi_i \rangle|^2 g(E'_k) \\
&= \frac{2\pi}{\hbar} q^2 (\omega^2 A_0^2) |\langle \phi_k | \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}} | \phi_i \rangle|^2 g(E'_k)
\end{aligned}$$

Lembrando do gauge de ondas eletromagnéticas (3.38) e da definição de potenciais do campo elétrico (3.39) podemos determinar a amplitude do campo elétrico  $E_0$  (dado o campo com uma fase  $\pi/2$ ):

$$\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = (2A_0\omega) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \pi/2) \hat{\mathbf{e}} \Rightarrow E_0 = 2A_0\omega$$

logo

$$\omega^2 A_0^2 = \frac{E_0^2}{4} \quad (3.44)$$

evidenciando a dependência da taxa de transição com o módulo do campo elétrico:

$$W_{i \rightarrow k} = \frac{2\pi}{\hbar} q^2 \left( \frac{E_0^2}{4} \right) |\langle \phi_k | \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}} | \phi_i \rangle|^2 g(E'_k)$$

portanto

$$W_{i \rightarrow k} = \frac{\pi}{2\hbar} q^2 E_0^2 |\langle \phi_k | \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}} | \phi_i \rangle|^2 g(E'_k) \quad (3.45)$$

Note que, dado que o versor  $\hat{\mathbf{e}}$  estabelece a polarização do campo elétrico, essa equação evidencia que se a partícula carregada se mover perpendicularmente ao campo elétrico, isto é, se  $\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}} = 0$ , não existe transição possível (probabilidade de transição nula). Perceba também que o mesmo raciocínio vale para a obtenção da versão discreta da segunda regra de ouro de Fermi:

$$W_{i \rightarrow k} = \frac{\pi}{2\hbar} q^2 E_0^2 |\langle \phi_k | \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}} | \phi_i \rangle|^2 \delta(E_k - E_i \pm \hbar\omega) \quad (3.46)$$

▶ Perceba que as equações (3.45) e (3.46) poderiam ser reescritas em função da densidade de energia de ondas eletromagnéticas:

$$u = \frac{\epsilon_0}{2} E_0^2$$

Para irmos além em nosso desenvolvimento da segunda regra de ouro de Fermi, teríamos de determinar  $|\langle \phi_k | \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}} | \phi_i \rangle|^2$ . Perceba porém, que dado que  $|\phi_i\rangle$  e  $|\phi_k\rangle$  são autoestados relativos ao átomo sobre o qual incide a radiação eletromagnética perturbativa, para obtermos o elemento de matriz  $|\langle \phi_k | \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}} | \phi_i \rangle|^2$  em sua totalidade, precisaríamos especificar o átomo. Dessa forma, a equação (3.45) é a versão geral dessa expressão (deveríamos também dado a escolha do átomo especificar a carga desta:  $q$ ).

Contudo, podemos ainda extrair informação desse elemento de matriz, as chamadas regras de seleção. Para isso, começamos simplificando nossos cálculos assumindo que a onda eletromagnética viaja na direção  $z$ :  $\mathbf{E} = E_0 \mathbf{z}$  ( $\hat{\mathbf{e}} \rightarrow \mathbf{z}$ ). Fazendo com que

$$\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}} = z = r \cos \theta = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \Upsilon_{1,0}(\theta, \phi)$$

em que escrevemos o cosseno em termos de harmônicos esféricos para futuros desenvolvimentos do cálculo. Lembremos que autoestados atômicos são da forma  $|\phi_n\rangle = |n, \ell, m\rangle$  e que suas funções de onda são dadas por

$$\langle \mathbf{r} | \phi_n \rangle = \mathcal{R}_{n\ell}(r) \Upsilon_{\ell,m}(\theta, \phi)$$

Usando operadores identidade podemos expandir o elemento de matriz em uma integral de volume:

$$\begin{aligned} \langle \phi_k | \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}} | \phi_i \rangle &= \int \int \int r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr \mathcal{R}_{k\ell'}^*(r) \Upsilon_{\ell',m'}^*(\theta, \phi) \left[ r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \Upsilon_{1,0}(\theta, \phi) \right] \mathcal{R}_{i\ell}(r) \Upsilon_{\ell,m}(\theta, \phi) \\ &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int r^3 dr \mathcal{R}_{k\ell'}^*(r) \mathcal{R}_{i\ell}(r) \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \theta d\theta d\phi \Upsilon_{\ell',m'}^*(\theta, \phi) \Upsilon_{1,0}(\theta, \phi) \Upsilon_{\ell,m}(\theta, \phi) \end{aligned}$$

A especificação do átomo surge na parte radial, enquanto que a angular permanece a mesma. Sendo assim, resolvendo a integral dos harmônicos esféricos nos fornecerá um resultado que vale para qualquer átomo cujos autoestados  $|\phi_i\rangle$  sejam conhecidos, para isso utilizamos a seguinte identidade de integração:

► Para  $\ell_1, \ell_2, \ell_3$  inteiro/semi-inteiro e  $-\ell_1 \leq m_1 \leq \ell_1$ ,  $-\ell_2 \leq m_2 \leq \ell_2$  e  $-\ell_3 \leq m_3 \leq \ell_3$  temos que:

$$\begin{aligned} & \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \theta d\phi d\theta \Upsilon_{\ell_1, m_1}(\theta, \phi) \Upsilon_{\ell_2, m_2}(\theta, \phi) \Upsilon_{\ell_3, m_3}^*(\theta, \phi) \\ &= \sqrt{\frac{(2\ell_1 + 1)(2\ell_2 + 1)}{4\pi(2\ell_3 + 1)}} \langle \ell_1, 0, \ell_2, 0 | \ell_3, 0, \ell_1, \ell_2 \rangle \langle \ell_1, m_1, \ell_2, m_2 | \ell_3, m_3, \ell_1, \ell_2 \rangle \end{aligned} \quad (3.47)$$

Aplicando ao nosso caso,

$$\begin{aligned} & \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \theta d\theta d\phi \Upsilon_{\ell, m}(\theta, \phi) \Upsilon_{1, 0}(\theta, \phi) \Upsilon_{\ell', m'}^*(\theta, \phi) \\ &= \sqrt{\frac{(2\ell + 1)(3)}{4\pi(2\ell' + 1)}} \langle \ell, 0, 1, 0 | \ell', 0, \ell, 1 \rangle \langle \ell, m, 1, 0 | \ell', m', \ell, 1 \rangle \end{aligned}$$

Podemos notar ambos os coeficientes recaem sobre a definição de coeficientes de Clebsh-Gordan (na notação utilizada anteriormente  $\langle \ell, 0, 1, 0 | \ell', 0 \rangle$  e  $\langle \ell, m, 1, 0 | \ell', m' \rangle$ ). Nos atentando ao último coeficiente da integral, sendo ele de Clebsh-Gordan, este deve respeitar as seguintes regras estudadas anteriormente:

$$\begin{cases} m_3 = m_1 + m_2 \Rightarrow m' = m + 0 = m \\ |\ell_1 - \ell_2| \leq \ell_3 \leq \ell_1 + \ell_2 \Rightarrow \ell - 1 \leq \ell' \leq \ell + 1 \end{cases}$$

logo

$$\ell' = \ell - 1, \ell, \ell + 1 \text{ e } m' = m$$

Temos porém que o caso  $\ell' = \ell$  não irá ocorrer, pois o primeiro coeficiente de Clebsh-Gordan da integral obedece à seguinte identidade:

► Caso  $j = j_1$ ,  $m = m_1$  (sendo  $j$  o momento angular total e  $m$  sua respectiva projeção em  $z$ ),  $j_2 = 1$  e  $m_2 = 0$ , temos que:

$$\langle j_1, m, 1, 0 | j_1, m \rangle = \frac{m}{\sqrt{j_1(j_1 + 1)}} \quad (3.48)$$

Perceba que a identidade (3.48) coincide com o caso  $\ell' = \ell$  para  $m = m_1 = 0$  em que

$$\langle \ell, 0, 1, 0 | \ell', 0 \rangle = 0$$

Dessa forma, para nosso caso de polarização na direção  $z$  ( $\hat{e} = z$ ), temos as regras de seleção

$$\begin{aligned} \ell' &= \ell \pm 1 \\ m' &= m \end{aligned} \quad (3.49)$$

Sendo o estado inicial aquele com o número quântico  $\ell$  e o final com  $\ell'$ , temos que a relação  $\ell' = \ell \pm 1$  nada mais é que a conservação de momento angular orbital. Caso a conservação de momento angular não ocorra no sistema essa relação não é cumprida e a integral (3.47) (em nosso caso  $\ell_1 = \ell$ ,  $\ell_2 = 1$ ,  $\ell_3 = \ell'$ ) resultará em 0.

Caso mudássemos a polarização para  $x$  ou  $y$  cairíamos na mesma conservação de momento angular  $\ell' = \ell \pm 1$  com a diferença de que agora teremos também harmônicos esféricos  $Y_{1,\pm 1}(\theta, \phi)$  e portanto  $m' = m + 0$  ou  $m' = m \pm 1$ . O que nos leva à generalização das regras de seleção para qualquer eixo de polarização:

$$\begin{aligned} \ell' &= \ell \pm 1 \\ m' &= m \\ \text{ou} \\ m' &= m \pm 1 \end{aligned} \quad (3.50)$$

Essas regras delimitam quais transições são possíveis uma vez que caso não sejam cumpridas, o elemento de matriz em (3.45) ou em (3.46) será 0 e conseqüentemente a probabilidade de transição será nula.

### Exemplo 3.2 Transições entre os 3 primeiros níveis do átomo de hidrogênio

Considerando o nível fundamental e os dois primeiros níveis excitados do átomo de hidrogênio, estudemos as seguintes transições (perceba que não precisamos nos preocupar neste caso com a regra dos  $m$ 's em (3.50) pois com  $m = m'$  sendo uma possibilidade os estados de transição impossíveis já serão excluídos com  $\ell' = \ell \pm 1$ ):

- $n = 1 (\ell = 0) \leftrightarrow n = 2 (\ell = 0, 1)$ : Como o nível fundamental possui  $\ell = 0$  exclusivamente, temos que a única transição possível (em absorção ou emissão) é entre  $\ell = 0$  ( $n = 1$ ) e  $\ell = 1$  ( $n = 2$ ) pois cumpre

$$1 = 0 + 1 \text{ ou } 0 = 1 - 1$$

conforme em (3.50) (a transição entre  $\ell = 0$  ( $n = 1$ ) e  $\ell' = 0$  ( $n = 2$ ) por exemplo é impossível por não obedecer a regra).

- $n = 2 (\ell = 0, 1) \leftrightarrow n = 3 (\ell = 0, 1, 2)$ : Nessas transições, além das consideradas em  $n = 1 \leftrightarrow n = 2$ , podemos ver que de  $\ell = 1$  ( $n = 2$ ) para  $\ell = 2$  ( $n = 3$ ) também é possível tanto em absorção quanto em emissão ao cumprir

$$2 = 1 + 1 \text{ ou } 1 = 2 - 1$$

conforme (3.50), enquanto as demais transições de mesmo  $\ell$ , isto é de  $\ell' = \ell$ , são impossíveis.

- $n = 1 (\ell = 0) \leftrightarrow n = 3 (\ell = 0, 1, 2)$ : Perceba que aqui a única possibilidade de transição é a mesma considerada em  $n = 1 \leftrightarrow n = 2$  pois entre  $\ell = 0$  e  $\ell = 3$  excedemos a primeira regra em (3.50):

$$3 \neq 0 \pm 1 \text{ ou } 1 \neq 3 \pm 1$$

sendo portanto uma transição impossível.

► Observe que essas regras de transição foram estabelecidas ao assumirmos a aproximação de dipolo (3.42) que tem grande utilidade para radiações do espectro visível. Caso procurássemos estudar em um modelo sem assumir essa aproximação (como por exemplo para outras partes do espectro ou lasers), as probabilidades consideradas impossíveis não seriam mais nulas mas de baixíssima

possibilidade de ocorrência.

### 3.5 Aplicações da teoria de Perturbação dependente do tempo

#### 3.5.1 Taxa de transição para átomo de hidrogênio

#### 3.5.2 Emissão Espontânea e Coeficientes de Einstein

Utilizemos agora nossos conhecimentos obtidos sobre a taxa de transição para ondas eletromagnéticas em um sistema físico de interesse. Imaginemos um gás de átomos contido em um ambiente de paredes adiabáticas em equilíbrio térmico à uma temperatura  $T$  sob atuação de um campo elétrico  $\mathbf{E}$  cuja densidade de energia  $\rho(\omega)$  é uma função das frequências  $\omega$  (funcionando como um corpo negro). Como os níveis de energia desses átomos são muito próximos, podemos considerá-los como um espectro contínuo.

Levando em conta que dois níveis de energia do gás são representados pelos autovalores  $E_i$  e  $E_k$ , fótons com energia  $h\nu = E_k - E_i$  podem ser absorvidos ( $i \rightarrow k$ ) pelos átomos do estado  $E_i$  excitando-os para  $E_k$ . Consideramos também a possibilidade em que átomos emitam um fóton de mesma energia decaindo de  $E_k$  para  $E_i$  ( $k \rightarrow i$ ). Esse decaimento pode ocorrer de duas formas, de forma estimulada ou espontânea. Até esse ponto do capítulo, só discutimos a emissão estimulada. Como veremos, para que o sistema esteja em equilíbrio térmico implicará numa compensação dos efeitos de absorção com os de emissão.

Perturbações espontâneas ocorrem naturalmente, estando relacionada à constante criação e aniquilação de partículas do vácuo quântico, gerando perturbações eletromagnéticas de curta duração, isto é, ela ocorre sem a intromissão de um campo EM externo (depende das propriedades eletromagnéticas do próprio meio). Esse tipo de emissão está relacionado ao decaimentos amplamente conhecidos no estudo dos átomos, em particular quando partimos de uma situação de absorção estimulada.

Dado que o número de átomos no estado  $i$  seja  $N_i$  e o de átomos no estado  $k$  seja  $N_k$ , podemos dizer que a variação do número de átomos absorvendo radiação de  $E_k$  para  $E_i$  é proporcional ao número de átomos em  $i$ ,  $N_i$  (estado inicial) e ao número de fótons de frequência  $\omega = 2\pi\nu$ , isto é, à densidade de energia provida do campo EM  $\rho(\omega)$ :

$$dN_{i \rightarrow k} \propto N_i \rho(\omega) \Rightarrow dN_{i \rightarrow k} = B_{i \rightarrow k} N_i \rho(\omega) \text{ (absorção)} \quad (3.51)$$

em que  $B_{i \rightarrow k}$  é a constante de proporcionalidade. Já para a variação do número de átomos emitindo radiação de  $E_k$  para  $E_i$ , devemos considerar tanto o caso estimulado, quanto o espontâneo. Da mesma forma que para a absorção (que sempre é estimulada), para a emissão estimulada teremos uma proporcionalidade com o número de fótons de frequência  $\omega$  e por sua vez  $\rho(\omega)$ . Contudo dessa vez a dependência será com o número de fótons no estado  $k$  sendo esse o estado inicial para o caso de emissão:

$$dN_{k \rightarrow i} \propto N_k \rho(\omega) \Rightarrow dN_{k \rightarrow i} = -B_{k \rightarrow i} N_k \rho(\omega) \text{ (emissão estimulada)} \quad (3.52)$$

em que  $B_{k \rightarrow i}$  é a constante de proporcionalidade para este caso. Considerando agora a possibilidade de emissão espontânea, a variação do número de átomos de  $E_k$  para  $E_i$  não terá dependência com o número de fótons uma vez que ocorre independentemente de um campo elétrico externo ao sistema. Sendo assim, sua única dependência possível é com o número de átomos no estado  $k$ :

$$dN_{k \rightarrow i} \propto N_k \Rightarrow dN_{k \rightarrow i} = A N_k \text{ (emissão espontânea)} \quad (3.53)$$

em que  $A$  é a constante de proporcionalidade (note que não inclui um índice  $k \rightarrow i$  pois não há um equivalente na absorção tal como "absorção espontânea"). Juntando as duas possibilidades de emissão,



podemos escrever que sua variação total no número de partículas é dada por

$$dN_{k \rightarrow i} = -N_k[\rho(\omega)B_{k \rightarrow i} + A] \quad (3.54)$$

► Note que o sinal de  $-$  nas expressões de variação de emissão (3.52) (3.53) e (3.54) refletem o decrescimento do número de partículas no processo.

Como estamos em equilíbrio térmico, as variações de emissão e absorção devem se compensar de forma a não haver variação na temperatura:

$$\begin{aligned} |dN_{i \rightarrow k}| &= |dN_{k \rightarrow i}| \\ B_{i \rightarrow k}N_i\rho(\omega) &= B_{k \rightarrow i}N_k\rho(\omega) + AN_k \\ \rho(\omega)(B_{i \rightarrow k}N_i - B_{k \rightarrow i}N_k) &= AN_k \end{aligned}$$

logo

$$\rho(\omega) = \frac{A}{\frac{N_i}{N_k}B_{i \rightarrow k} - B_{k \rightarrow i}} \quad (3.55)$$

Novamente usando o fato de o sistema estar em equilíbrio térmico, temos que conforme a mecânica estatística, nosso quociente entre o número de partículas no estado  $i$  e  $k$  pode ser associado à probabilidade relativa do ensemble canônico, isto é, deve ser uma distribuição de Boltzmann (lembrando que  $\omega \equiv (E_k - E_i)/\hbar$ ):

$$\frac{N_i}{N_k} = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{e^{-E_k/k_B T}} = e^{(E_k - E_i)/k_B T} = e^{\hbar\omega/k_B T}$$

substituindo esse resultado em (3.55):

$$\rho(\omega) = \frac{A}{e^{\hbar\omega/k_B T}B_{i \rightarrow k} - B_{k \rightarrow i}} = \frac{A/B_{k \rightarrow i}}{e^{\hbar\omega/k_B T}B_{i \rightarrow k}/B_{k \rightarrow i} - 1} \quad (3.56)$$

Como nosso sistema é um corpo negro, sua densidade de fótons (3.56) deve ser equivalente à obtida do formalismo eletromagnético de Planck para um corpo negro (ao hipotetizar a quantização da energia):

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (3.57)$$

Perceba que para que essas duas equações sejam as mesmas, devemos ter

$$B_{i \rightarrow k}/B_{k \rightarrow i} = 1 \Rightarrow B_{i \rightarrow k} = B_{k \rightarrow i} \equiv B \quad (3.58)$$

ou seja, a proporção entre átomos absorvendo ou emitindo radiação de forma estimulada é a mesma (podemos constatar esse fato ao percebermos que  $W_{i \rightarrow k} = W_{k \rightarrow i}$  para o sistema estudado dado o equilíbrio térmico). Levando em conta (3.58):

$$\rho(\omega) = \frac{A}{B} \left( \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \left( \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right)$$

logo

$$A = \left( \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \right) B \quad (3.59)$$

Para prosseguirmos com nosso estudo do sistema, precisaremos determinar os coeficientes  $A$  e  $B$ , chamados coeficientes de Einstein. Começemos com  $B$ . Definimos a taxa de transição total  $\mathbb{R}_{i \rightarrow k}$  (como  $B_{i \rightarrow k} = B_{k \rightarrow i}$  tratarei apenas de  $i \rightarrow k$ ) como

$$\mathbb{R}_{i \rightarrow k} \equiv \int W_{i \rightarrow k} du \quad (3.60)$$

substituindo nossa taxa de transição para ondas EM para níveis discretos (3.46) usando a notação com  $u = \frac{e_0}{2} E_0$ :

$$\mathbb{R}_{i \rightarrow k} = \frac{\pi q^2}{\hbar \epsilon_0} |\langle \phi_k | \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}} | \phi_i \rangle|^2 \int u(\omega) \delta(E_k - E_i \pm \hbar \omega) du(\omega)$$

assim como derivamos anteriormente:

$$\delta(E_k - E_i \pm \hbar \omega) = \frac{1}{\hbar} \delta(\omega_{ki} \pm \omega)$$

Usando esse resultado e escrevendo em termos de frequência, isto é,  $u(\omega) = \rho(\omega) d\omega$ :

$$\mathbb{R}_{i \rightarrow k} = \frac{\pi q^2}{\hbar^2 \epsilon_0} |\langle \phi_k | \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}} | \phi_i \rangle|^2 \int u(\omega') \delta(\omega_{ki} \pm \omega) \rho(\omega) d\omega$$

Descobrir como eliminar o  $u(\omega)$  e se na equação do início (dos  $dN(\dots)$ ), o  $\rho(\omega)$  não é na verdade  $\rho(\omega_{ki})$

Integrando teremos que

$$\mathbb{R}_{i \rightarrow k} = \frac{\pi q^2}{\epsilon_0 \hbar^2} |\langle \phi_k | \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}} | \phi_i \rangle|^2 \rho(\omega) \quad (3.61)$$

Como

$$\frac{dN_{i \rightarrow k}}{N_i} = \mathbb{R}_{k \rightarrow i}$$

podemos utilizar (3.51) e comparar com a equação obtida (3.61):

$$\mathbb{R}_{k \rightarrow i} = \frac{dN_{i \rightarrow k}}{N_i} = B \rho(\omega) = \left[ \frac{\pi q^2}{\epsilon_0 \hbar^2} |\langle \phi_k | \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}} | \phi_i \rangle|^2 \right] \rho(\omega)$$

logo

$$B = \frac{\pi q^2}{\epsilon_0 \hbar^2} |\langle \phi_k | \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}} | \phi_i \rangle|^2 \quad (3.62)$$

Note aqui que dado que  $\mathbf{r}$  é hermitiano, evidentemente  $B_{k \rightarrow i} = B_{i \rightarrow k}$ . A partir daqui se torna fácil obter  $A$  a partir da equação (3.59):

$$A = \left( \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \right) \frac{\pi q^2}{\epsilon_0 \hbar^2} |\langle \phi_k | \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}} | \phi_i \rangle|^2$$

Aqui nós acrescentamos um fator  $1/3$  de forma a considerar a média de todas as possíveis orientações de polarização, nos levando à:

$$A = \frac{1}{3} \frac{q^2 \omega^3}{\pi \hbar \epsilon_0 c^3} |\langle \phi_k | \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}} | \phi_i \rangle|^2 \quad (3.63)$$

Com as equações (3.62) e (3.63) somos capazes de calcular o espectro de emissão de qualquer átomo cujos autoestados  $|\phi_i\rangle$  são conhecidos (átomos hidrogenoides) dado que a partir deles podemos determinar a taxa de transição total.

Como o coeficiente  $A$  está relacionado à emissão espontânea, podemos a partir dele obter uma equação de decaimento. Dado que tenhamos uma amostra de átomos no estado excitado  $k$  (enclausurado adiabaticamente e em equilíbrio térmico), e desejemos saber a evolução de emissão espontânea ao longo do tempo, temos agora nossa equação (3.53) também proporcional ao intervalo de tempo de medição da emissão  $dt$ :

$$dN_{i \rightarrow k} = -AN_k dt$$

Desenvolvemos a partir dessa equação de forma análoga à de decaimento radioativo. Notando que para curtos intervalos  $dt$  podemos dizer que  $dN_{k \rightarrow i} \rightarrow dN'$  e  $N_k \rightarrow N'$  sendo  $N'$  uma variável contínua e integrando sobre os pequenos intervalos de tempo teremos:

$$\begin{aligned} \frac{dN_k}{N_k} &= -A dt \\ \int_{N_0}^N dN' \frac{dN'}{N'} &= -A \int_{t_0}^t dt' \\ \ln \frac{N}{N_0} &= -A(t - t_0) \end{aligned}$$

e portanto, com  $A \equiv 1/\tau$  e  $t_0 = 0$

$$N(t) = N_0 e^{-t/\tau} \quad (3.64)$$

com  $N_0$  sendo o número de átomos no estado excitado  $k$  no instante inicial  $t_0$ ,  $N$  o número de átomos no instante final  $t$  e  $N(t)$  o número de átomos no estado  $k$  ao longo do intervalo de tempo. A emissão espontânea tem portanto um comportamento evidentemente exponencial ao longo do tempo, sendo  $A$  o coeficiente de decaimento.

Assim como na radioatividade, podemos definir uma meia vida  $t_{1/2}$  como o intervalo de tempo necessário para que a amostra inicial  $N_0$  decresça pela metade, assumindo  $t_0 = 0$ :

$$\begin{aligned} N(t_{1/2}) &= \frac{N_0}{2} = N_0 e^{-At_{1/2}} \\ -\ln 2 &= -At_{1/2} \end{aligned}$$

Definindo uma variável  $A = 1/\tau$  podemos obter a meia vida da amostra por meio de

$$t_{1/2} = \ln 2 \tau \quad (3.65)$$



## 4 | Teoria de Espalhamento

Neste capítulo será introduzido a principal ferramenta para o estudo da matéria, a teoria de espalhamento. Diferentemente das escalas alcançadas por microscópios, os átomos e as partículas elementares não podem ser visualizados por métodos convencionais. Para investigarmos a constituição de uma estrutura atômica, extraindo suas propriedades, é necessário causarmos a colisão de partículas entre si ou com um objeto de estudo (núcleos atômicos por exemplo), permitindo-nos após a interação avaliarmos as partículas emergentes.

Em termos de mecânica quântica o espalhamento pode ser descrito da seguinte forma: Temos um feixe num estado inicial coerente  $|i\rangle$  que entra em uma região de interação modelada por um potencial de curto alcance (muitas vezes da ordem dos núcleos atômicos  $\sim 10^{-10}$  m). Após a interação um feixe no estado final  $|f\rangle$  emerge e é medido por aparatos experimentais que circundam a região de interação. As medições do aparato por fim fornecerão uma grandeza referente à área de detecção do experimento que trataremos a seguir chamada seção de choque, cuja importância reside em sua capacidade de conectar teoria e experimento além de fornecer probabilidades relevantes.

Perceba que o experimento descrito se assemelha bastante com experimentos ópticos tais como a dupla fenda. Ao estudarmos a dupla fenda em óptica, temos que um feixe coerente de fótons (assim como o feixe de partículas) incide sobre a dupla fenda, sendo difratada pelos dois orifícios (regiões de interação de dimensões muito inferiores às do experimento) e gerando interferência (feixe de partículas emergente) que por fim são detectados por um anteparo (detector sobre certa área). Além desses paralelos, temos que a figura de difração tem relevância probabilística com relação à onde as partículas colidiram (regiões escuras teriam probabilidade nula por exemplo). Ao longo desse capítulo exploraremos mais essa analogia, mostrando ainda mais semelhanças.

Em nossa primeira seção do capítulo, nos aprofundamos na descrição do experimento de colisões com o devido tratamento teórico, definindo o conceito de seção de choque. Ao longo do capítulo nos dedicaremos à desenvolver metodologias para a obtenção teórica da seção de choque, por meio da aproximação de Born e método das ondas parciais.

### 4.1 Modelo do Experimento de Colisões

#### 4.1.1 Definindo a seção de choque

Um experimento de espalhamento típico pode ser descrito em coordenadas esféricas por um feixe incidente de partículas adentrando uma região de interação chamada de centro de espalhamento (com um potencial de interação  $V(\mathbf{r})$ ) e posteriormente um feixe emergente, atingindo uma região de detecção (trataremos como um elemento infinitesimal de um detector esférico em uma única direção de  $\theta$  e  $\phi$ ).

Ao descrevermos um espalhamento, definimos dois fluxos: o incidente  $\mathbf{J}_i$  e o emergente  $\mathbf{J}_e$  (ou espalhado). Essas grandezas vetoriais tem como unidade o número de partículas  $\#$  por unidades de área  $[A]$  e tempo  $[t]$ :

$$[\mathbf{J}_i] = [\mathbf{J}_e] = \frac{\#}{[A] \cdot [t]} \quad (4.1)$$

► Entenda aqui fluxos no sentido de campo vetorial, assim como o fluxo de campo elétrico, magnético ou corrente elétrica tratados em eletromagnetismo.

Trabalhemos agora com um elemento infinitesimal de área orientado  $d\mathbf{S} = \hat{\mathbf{n}}dS$  (o versor  $\hat{\mathbf{n}}$  é definido conforme a Fig.( )) do detector. Podemos escrever o modulo desse elemento como função do ângulo sólido referente ao elemento de área do detector:

$$dS = r^2 \sin \theta d\theta d\phi = r^2 d\Omega$$

Temos portanto que, conforme a definição do fluxo emergente (4.1), o número de partículas incidindo no detector deve ser descrito pelo produto (perceba que  $dN$  tem de ser adimensional ou #):

$$\underbrace{dN}_{\#} = \underbrace{\mathbf{J}_e}_{\#/[A][t]} \cdot \underbrace{d\mathbf{S}}_{[A]} \underbrace{dt}_{[t]}$$

Aqui podemos observar que tal afirmação de proporcionalidade tem sentido experimental. Se deixarmos por exemplo o experimento ligado por longa exposição ou aumentarmos a área do detector, naturalmente o número de partículas incidindo aumentará. Além disso, o produto vetorial entre o fluxo emergente e o elemento de área orientado indica o quão bem alinhado as colisões estão com o detector (se tivermos uma colisão com o versor do detector posicionado de forma totalmente perpendicular ao fluxo, a quantidade de partículas incidindo será nula por exemplo).

Se tivermos um fluxo emergente bem alinhado ao detector (o que pode ser feito na prática), teremos:

$$dN = J_e dS dt = J_e r^2 d\Omega dt \quad (4.2)$$

Evidentemente, se aumentarmos o fluxo incidente ou novamente a duração de tempo desse fluxo, devemos também ter um maior número de partículas incidindo ao final. Perceba porém, que diferentemente do caso de  $J_e$  em que as unidades concordavam com a adimensionalidade de  $dN$ , para  $J_i$  resta-nos um fator com unidade de área:

$$\underbrace{dN}_{\#} \propto \underbrace{\mathbf{J}_i}_{\#/[A][t]} \underbrace{dt}_{[t]} \Rightarrow dN = \underbrace{(d\sigma)}_{[A]} J_i dt$$

Definimos esse fator com unidade de área como a Seção de Choque:

$$d\sigma \equiv \frac{1}{J_i} \frac{dN}{dt}, \quad [d\sigma] = [A] \quad (4.3)$$

Está é uma grandeza mensurável e se assemelha a uma densidade de probabilidade (assim como a figura de interferência da dupla fenda sobre a área do anteparo).

► Perceba que a medida de  $\sigma$  só se torna útil pois especificamos o tempo de exposição  $t$  e a área de detecção  $A$ . Se tivéssemos unicamente o número de partículas  $\#$  ou o número de partículas por uma dessas grandezas ( $\#[t]$  ou  $\#[A]$ ), as grandezas restantes  $A$  e  $t$  poderiam ser modificadas arbitrariamente de forma a termos resultados específicos (por exemplo com uma área de detecção  $A$  inicial menor com um tempo de exposição  $t$  longo).

Juntando (4.2) com (4.3), podemos escrever

$$\frac{dN}{dt} = d\sigma J_i = J_e r^2 d\Omega$$

e portanto temos o que chamamos de seção de choque diferencial (muitas vezes abreviado para seção de choque dado seu amplo uso)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{J_e}{J_i} r^2 \quad (4.4)$$

Temos dessa equação uma parte que pode ser obtida experimentalmente de forma direta: a seção de choque  $d\sigma/d\Omega$  e uma de obtenção teórica:  $J_e/J_i$  que se relaciona à interação da colisão (potencial a ser modelado na região de interação) e à probabilidade: quantidade depois/quantidade antes. Conforme podemos ver o esquema da Fig.(), a grande capacidade de estudo da matéria pela teoria de espalhamento advém da clara ponte entre teoria e experimento proporcionada pela seção de choque.

▶ Perceba que a seção de choque diferencial também cresce com  $r^2$  o que fornece uma dimensão de área. Esse fator surge do elemento de área do detector infinitesimal  $dS$ . Como veremos, esse fator será compensando com o quociente  $J_e/J_i$ .

Devemos evidentemente ter uma conexão entre os estados inicial  $|i\rangle$  e o fluxo  $J_i$  e final  $|f\rangle$  com o fluxo  $J_e$ , dado que estas grandezas identificam o estado do experimento antes e depois do espalhamento e se relacionam com probabilidade como pudemos ver por meio da equação (4.4). Buscaremos a seguir uma maneira de obtermos a relação dos fluxos com as funções de onda.

Como dissemos no começo do experimento, tratamos de um elemento infinitesimal do detector na direção  $(\theta, \phi)$  de ângulo sólido  $d\Omega$ . Se quisermos a seção de choque total, isto é, considerando toda a extensão do detector esférico ao redor do experimento, devemos integrar a seção de choque diferencial sobre todas as direções  $(\theta, \phi)$  (ângulo sólido):

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (4.5)$$

#### 4.1.2 Correntes de probabilidade

Como sabemos, a função de onda  $\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle$  referente a um estado  $|\psi\rangle$  terá uma densidade de probabilidade  $\rho(\mathbf{r})$  de encontrarmos uma partícula em determinada posição  $\mathbf{r}$  dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = |\langle \mathbf{r} | \psi \rangle|^2$$

Temos também que o estado  $|\psi\rangle$  no instante inicial deve estar normalizado, ou seja a probabilidade de encontrarmos a partícula em toda a extensão do espaço deve ser de 100% ( $= 1$ ):

$$\langle \psi(t=0) | \psi(t=0) \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}, 0) \cdot \psi(\mathbf{r}, 0) d^3r = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\mathbf{r}, 0) d^3r = 1 \quad (4.6)$$

Essa propriedade deve prevalecer em instantes posteriores  $t > 0$  para termos que a interpretação probabilística da função de onda seja válida. Chamamos isso de conservação de probabilidade. Dado essa conservação referente a uma densidade, podemos esperar que haja uma respectiva corrente de probabilidade  $\mathbf{J}$  tal como ocorre com a equação da continuidade em mecânica dos fluídos ou eletromagnetismo:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (4.7)$$

Para esclarecermos essa intuição, começamos usando (4.6) abreviando notações:

$$\int \psi^* \psi d^3r = 1 = \int \rho d^3r$$

derivando ambos os lados no tempo,

$$\frac{d}{dt} \int \rho \, d^3r = \frac{d}{dt}(1) = 0 = \int \left( \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) d^3r$$

logo

$$\frac{d}{dt} \int \rho \, d^3r = \int \left( \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) d^3r = 0 \quad (4.8)$$

Partindo agora da equação de Schrödinger, podemos escrevê-la na seguinte forma:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} &= \hat{\mathcal{H}}\psi \\ \frac{\partial \psi}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}}\psi \end{aligned}$$

e de forma conjugada temos também

$$\frac{\partial \psi^*}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} (\hat{\mathcal{H}}\psi)^* = \frac{i}{\hbar} \psi^* \hat{\mathcal{H}}^*$$

Substituindo em (4.8), obtemos

$$\frac{d}{dt} \int \rho \, d^3r = \int \left[ \left( \frac{i}{\hbar} \psi^* \hat{\mathcal{H}}^* \right) \psi - \psi^* \left( \frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}}\psi \right) \right] d^3r = 0$$

ou

$$\frac{d}{dt} \int \rho \, d^3r = \frac{i}{\hbar} \int \left( \psi^* \hat{\mathcal{H}}^* \psi - \psi^* \hat{\mathcal{H}}\psi \right) d^3r = 0 \quad (4.9)$$

A partir da integral dessa equação podemos tirar um importante conclusão:

$$\begin{aligned} \frac{i}{\hbar} \int \left( \psi^* \hat{\mathcal{H}}^* \psi - \psi^* \hat{\mathcal{H}}\psi \right) d^3r &= 0 \\ \int \psi^* \hat{\mathcal{H}}^* \psi \, d^3r - \int \psi^* \hat{\mathcal{H}}\psi \, d^3r &= 0 \\ \langle \hat{\mathcal{H}}^* \rangle - \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle &= 0 \end{aligned}$$

portanto

$$\hat{\mathcal{H}}^* = \hat{\mathcal{H}} \quad (4.10)$$

ou a Hamiltoniana do sistema ser hermitiana é a condição necessária para a conservação de probabilidade. Supondo que a hamiltoniana do sistema seja da forma

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r})$$

e colocando no espaço de posições, podemos substituí-la no trecho em parênteses de (4.9):

$$\begin{aligned} \psi^* \hat{\mathcal{H}}^* \psi - \psi^* \hat{\mathcal{H}}\psi &= \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi - \psi^* \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi^* \psi + \frac{\hbar^2}{2m} \psi^* \nabla^2 \psi \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} (\psi \nabla^2 \psi^* - \psi^* \nabla^2 \psi) \end{aligned}$$



Substituindo esse resultado em (4.9) nos leva a

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \int \rho \, d^3r &= \frac{i}{\hbar} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \right) \int (\psi \nabla^2 \psi^* - \psi^* \nabla^2 \psi) \, d^3r = 0 \\ \int \left[ \frac{d\rho}{dt} + \frac{i\hbar}{2m} (\psi \nabla^2 \psi^* - \psi^* \nabla^2 \psi) \right] d^3r &= 0 \\ \frac{d\rho}{dt} + \frac{i\hbar}{2m} (\psi \nabla^2 \psi^* - \psi^* \nabla^2 \psi) &= 0\end{aligned}$$

Note aqui que

$$\begin{aligned}\nabla \cdot (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) &= \psi \nabla^2 \psi^* + \nabla \psi^* \cdot \nabla \psi - \nabla \psi \nabla \psi^* + \psi^* \nabla^2 \psi \\ &= \psi \nabla^2 \psi^* - \psi^* \nabla^2 \psi\end{aligned}$$

Dessa forma podemos escrever nossa equação acima como

$$\frac{d\rho}{dt} + \nabla \cdot \frac{i\hbar}{2m} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) = 0 \quad (4.11)$$

o que coincide com a definição de equação de continuidade (4.7) dado que a corrente seja

$$\mathbf{J} = \frac{i\hbar}{2m} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) \quad (4.12)$$

Podemos ver que evidentemente a corrente de conservação de probabilidade depende da função de onda. Dado sua conexão com o conceito de probabilidade de um estado, podemos associar os fluxos  $\mathbf{J}_i$  e  $\mathbf{J}_e$  diretamente às correntes de probabilidade para seus respectivos estados incidentes e emergentes:

$$\mathbf{J}_i = \frac{i\hbar}{2m} (\psi_i \nabla \psi_i^* - \psi_i^* \nabla \psi_i) \quad (4.13)$$

e

$$\mathbf{J}_e = \frac{i\hbar}{2m} (\psi_e \nabla \psi_e^* - \psi_e^* \nabla \psi_e) \quad (4.14)$$

A descrição dos fluxos incidente e emergente como correntes de probabilidade se torna evidente ao lembrarmos que a equação (4.4) já associava essas grandezas como vinculadas a noções probabilísticas (número de partículas incidindo vs número de partículas espalhadas ao detector).

#### 4.1.3 Modelagem das funções de onda incidente e emergente

Definimos o fluxo  $\mathbf{J}_i$  na direção  $z$  e sendo a corrente incidente, temos que seu momento linear  $\mathbf{p}_i = \hbar k_i \hat{\mathbf{z}}$  é bem definido dado o conhecimento prévio de sua energia. O estado das partículas incidentes não sofre interação de nenhum potencial até adentrar a região do espalhamento (consideramos que o feixe é coerente de forma que elas não colidam entre si), dessa forma, podemos modelar a função de onda incidente como a de uma partícula livre (ondas planas) de energia  $E_i = \hbar^2 k_i^2 / 2m$  e frequência  $\omega_i = E_i / \hbar$ :

$$\psi_i(\mathbf{r}, t) = A e^{i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t)} = A e^{i(k_i z - \omega_i t)} \quad (4.15)$$

Em que  $A$  é identifica a constante de normalização. Após a interação do feixe incidente com o potencial, temos que o fluxo emergente não deve necessariamente se manter na direção  $z$ , podendo agora depender das coordenadas esféricas  $\theta$  e  $\phi$  (cujo centro de coordenadas se encontra na região de interação).

- Perceba que ao alterarmos as coordenadas  $\theta$  e  $\phi$  em nosso experimento, altera a quantidade de partículas  $\#$ , o fluxo emergente deve ser função dessas variáveis:  $\mathbf{J}_e = \mathbf{J}_e(\theta, \phi)$ .

Suponhamos a princípio que o espalhamento ocorre de maneira isotrópica. Isso significa que o espalhamento após a interação é igualmente provável em todas as direções e portanto deve ser esfericamente simétrico nos levando ao palpite de uma função de onda esférica. Esse tipo de raciocínio tem paralelos clássicos interessantes, tal como o da dupla fenda, se uma onda na água se dirige em direção a uma pedra, após interagir com o objeto, as ondas se tornarão esféricas. Tendo portanto um momento linear  $\mathbf{p}_e = \hbar \mathbf{k}_e \hat{\mathbf{r}}$ , energia  $E_e = \hbar^2 k_e^2 / 2m$  e frequência  $\omega_e = E_e / \hbar$ , podemos modelar a função de onda emergente como:

$$\psi_e(\mathbf{r}, t) = B \frac{e^{i(\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r} - \omega_e t)}}{r} = B \frac{e^{i(k_e r - \omega_e t)}}{r} \quad (4.16)$$

Contudo, surge aqui um problema, muitas vezes o espalhamento não será isotrópico. A amplitude da onda esférica espalhada não necessariamente é a mesma em qualquer ponto de sua frente de onda, mas sim depende das coordenadas da direção em que foi detectada:  $(\theta, \phi)$ . Para considerarmos essa possibilidade, acrescentamos um fator  $f(\theta, \phi)$  à amplitude da função de onda emergente, modelando a diferença de amplitude em cada ponto da frente de onda. Chamaremos essa função de amplitude de espalhamento:

$$\psi_e(\mathbf{r}, t) = A f(\theta, \phi) \frac{e^{i(k_e r - \omega_e t)}}{r} \quad (4.17)$$

- Assim como na óptica difrativa, se tivermos um ângulo  $\theta$  pequeno, teremos de considerar termos de interferência da onda esférica. Sendo assim, trataremos  $\theta$  como um ângulo suficientemente grande de forma a não adentrarmos os limites do caso difrativo.

Temos portanto que a função de onda de nosso experimento de espalhamento no caso não difrativo é aproximadamente da forma

$$\psi(\mathbf{r}, t) \approx A \left[ e^{i(k_i z - \omega_i t)} + f(\theta, \phi) \frac{e^{i(k_e r - \omega_e t)}}{r} \right] \quad (4.18)$$

Daqui em diante não iremos acrescentar  $A$  em nossa conta pois a normalização não irá influenciar a seção de choque.

#### 4.1.4 Seção de choque obtida da modelagem

Com as funções de onda do fluxo incidente e emergente, podemos obter suas respectivas correntes  $\mathbf{J}_i$  (4.13) e  $\mathbf{J}_e$  (4.14). Começando com  $\mathbf{J}_i$ , dado que sua direção é estritamente  $z$ ,  $\nabla = \hat{\mathbf{z}} \partial / \partial z$  e assim calculamos:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_i &= \frac{i\hbar}{2m} (\psi_i \nabla \psi_i^* - \psi_i^* \nabla \psi_i) \\ &= -\frac{\hbar}{2mi} \left[ e^{i(k_i z - \omega_i t)} \frac{\partial}{\partial z} e^{-i(k_i z - \omega_i t)} \hat{\mathbf{z}} - e^{-i(k_i z - \omega_i t)} \frac{\partial}{\partial z} e^{i(k_i z - \omega_i t)} \hat{\mathbf{z}} \right] \\ &= -\frac{i\hbar}{2m} (-ik_i - ik_i) \hat{\mathbf{z}} \\ &= \frac{\hbar}{2m} (2k_i) \hat{\mathbf{z}} \end{aligned}$$

logo

$$\mathbf{J}_i = \frac{\hbar}{m} k_i \hat{\mathbf{z}} \quad (4.19)$$

Já para  $\mathbf{J}_e$ , como sua direção é puramente radial, seu gradiente será apenas  $\nabla = \hat{\mathbf{r}}\partial/\partial r$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_e &= \frac{i\hbar}{2m} (\psi_e \nabla \psi_e^* - \psi_e^* \nabla \psi_e) \\ &= -\frac{\hbar}{2mi} f(\theta, \phi) f^*(\theta, \phi) \hat{\mathbf{r}} \left[ \frac{e^{i(k_e r - \omega_e t)}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \frac{e^{-i(k_e r - \omega_e t)}}{r} - \frac{e^{-i(k_e r - \omega_e t)}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \frac{e^{i(k_e r - \omega_e t)}}{r} \right] \\ &= -\frac{\hbar}{2mi} |f(\theta, \phi)|^2 \hat{\mathbf{r}} \left\{ \frac{1}{r} e^{i(k_e r - \omega_e t)} \left[ -ik_e \frac{1}{r} e^{-i(k_e r - \omega_e t)} - \frac{1}{r^2} e^{-i(k_e r - \omega_e t)} \right] - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{r} e^{-i(k_e r - \omega_e t)} \left[ ik_e \frac{1}{r} e^{i(k_e r - \omega_e t)} - \frac{1}{r^2} e^{i(k_e r - \omega_e t)} \right] \right\} \\ &= \frac{\hbar}{2mi} |f(\theta, \phi)|^2 \hat{\mathbf{r}} \left( ik_e \frac{1}{r^2} + \frac{1}{r^3} + ik_e \frac{1}{r^2} - \frac{1}{r^3} \right) \\ &= \frac{\hbar}{2mi} |f(\theta, \phi)|^2 \hat{\mathbf{r}} \frac{2ik_e}{r^2} \end{aligned}$$

e portanto

$$\mathbf{J}_e = \frac{\hbar k_e}{m} \frac{1}{r^2} |f(\theta, \phi)|^2 \hat{\mathbf{r}} \quad (4.20)$$

Resgatando nossa definição de seção de choque diferencial (4.4), podemos usar os módulos  $J_i$  e  $J_e$  das correntes obtidas de forma a acharmos uma expressão para a seção de choque.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{J_e}{J_i} r^2 = \frac{\frac{\hbar k_e}{m} \frac{1}{r^2} |f(\theta, \phi)|^2}{\frac{\hbar k_i}{m}} r^2 = \frac{k_e}{k_i} |f(\theta, \phi)|^2$$

Nesse ponto iremos induzir nosso modelo a um caso particular: espalhamento elástico. Para o caso elástico, a energia cinética das partículas após a interação não é modificada de tal forma que seus momentos lineares antes e depois permanecem os mesmos:

$$p_i = p_e \Rightarrow k_i = k_e \quad (4.21)$$

o que também implica em  $\omega_i = \omega_e$ . Assumindo uma colisão elástica chegamos a seguinte expressão para a seção de choque:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \phi)|^2 \quad (4.22)$$

Podemos ver que a seção de choque novamente toma uma forma de caráter explicitamente probabilístico sendo necessariamente positiva e dependendo de  $f(\theta, \phi)$  que como definimos, identifica a mudança de amplitude da função de onda emergente conforme a direção expressa por  $(\theta, \phi)$  (probabilidade de detectarmos diferentes concentrações de partículas em diferentes regiões do detector do experimento).

Perceba que a seção de choque não depende nem da amplitude  $|A|^2$  nem de  $r$ . O motivo da não dependência com  $r$  provém do fato de que ao aumentarmos  $r$  (distanciando do centro do espalhamento), aumentamos a área do feixe emergente com  $r^2$  (a mesma referente ao ângulo sólido  $d\Omega$ ) enquanto que a densidade de probabilidade da onda emergente cai com  $r^2$

$$|\psi_e|^2 \propto \frac{1}{r^2}$$

compensando o efeito do aumento de área.

Ao longo das próximas seções deste capítulo iremos nos dedicar a dois métodos para a obtenção da amplitude de espalhamento  $f(\theta, \phi)$ : A expansão de Born (mais especificamente a aproximação de Born) e o método das ondas parciais.

Note que se assumirmos que centro de espalhamento é esfericamente simétrico (o que será verdade para os casos que iremos estudar), ou seja, para um  $r$  fixo e variando  $\phi$ ,  $f(\theta, \phi)$  permanecer o mesmo, então  $f(\theta, \phi) = f(\theta)$ :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 \quad (4.23)$$

e

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = 2\pi \int_0^\pi |f(\theta)|^2 \sin\theta d\theta \quad (4.24)$$

## 4.2 Expansão de Born

Partindo da equação de Schrödinger no espaço de posições

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + V\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

podemos escrevê-la como

$$(\nabla^2 + k^2)\psi(\mathbf{r}) = U\psi(\mathbf{r}) \quad (4.25)$$

para  $k^2 = 2mE/\hbar^2$  e  $U = 2mV/\hbar^2$ . Temos então que a equação de Schrödinger no formato (4.25) pode ser resolvida por função de Green.

Funções de Green  $G(\mathbf{r}, \mathbf{s})$  podem ser usadas para resolver equações diferenciais da forma

$$A \cdot u(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}) \quad (4.26)$$

tal que o operador diferencial  $A$  atuando sobre  $G(\mathbf{r}, \mathbf{s})$  resulte em

$$A \cdot G(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{s}) \quad (4.27)$$

Se  $G(\mathbf{r}, \mathbf{s})$  respeitar (4.27), então a solução de (4.26) será

$$u(\mathbf{r}) = \int d^3s G(\mathbf{r}, \mathbf{s}) f(\mathbf{s})$$

*Demonstração.* Começamos multiplicando ambos os lados de (4.27) por  $f(\mathbf{s})$  e integrando no volume da variável  $\mathbf{s}$ :

$$\begin{aligned}\int d^3s G(\mathbf{r}, \mathbf{s})f(\mathbf{s}) &= \int d^3s \delta(\mathbf{r} - \mathbf{s})f(\mathbf{s}) \\ &= f(\mathbf{r})\end{aligned}$$

Substituindo esse resultado na função  $f(\mathbf{r})$  em (4.26) teremos:

$$A \left[ \int d^3s G(\mathbf{r}, \mathbf{s})f(\mathbf{s}) \right] = A[u(\mathbf{r})]$$

em que podemos perceber que

$$u(\mathbf{r}) = \int d^3s G(\mathbf{r}, \mathbf{s})f(\mathbf{s})$$

Em nosso caso porém  $f(\mathbf{r}) = U\psi$ , mas  $\psi(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r})$  conforme (4.26). Desse modo, para a equação de Schrödinger (4.25) temos que a solução de  $\psi$  está dependendo de  $\psi$ :

$$\psi(\mathbf{r}) = \int d^3s G(\mathbf{r}, \mathbf{s})U\psi(\mathbf{s}) \quad (4.28)$$

Caso  $U = 0$ , isto é  $V = 0$ , teremos a equação (4.25) como

$$(\nabla^2 + k^2)\psi_0(\mathbf{r}) = 0$$

em que evidentemente sua solução será a de partícula livre (a menos de uma constante de normalização):

$$\psi_0(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$$

Somando essa solução à nossa equação (4.25) nos leva a:

$$(\nabla^2 + k^2)[\psi_0(\mathbf{r}) + \psi(\mathbf{r})] = U\psi(\mathbf{r})$$

logo

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) + \int d^3s G(\mathbf{r}, \mathbf{s})U\psi(\mathbf{s}) \quad (4.29)$$

também é solução de (4.25). Para adquirirmos devidamente uma solução da equação (4.25) seguiremos o seguinte raciocínio: Substituímos (4.29) nela mesma da seguinte forma:

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) + \int G(\mathbf{r}, \mathbf{s})U \left[ \psi_0(\mathbf{s}) + \int G(\mathbf{s}, \mathbf{s}')U\psi(\mathbf{s}') d^3s' \right] d^3s$$

ou

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) + \int U d^3s G(\mathbf{r}, \mathbf{s})\psi_0(\mathbf{s}) + \int d^3s d^3s' U^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{s})G(\mathbf{s}, \mathbf{s}')\psi(\mathbf{s}') \quad (4.30)$$

em seguida repetimos o mesmo processo, substituindo (4.29) em (4.30):

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}) &= \psi_0(\mathbf{r}) + \int d^3s G(\mathbf{r}, \mathbf{s})U\psi_0(\mathbf{s}) + \\ &+ \int d^3s d^3s' U^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{s})G(\mathbf{s}, \mathbf{s}') \left[ \psi_0(\mathbf{s}') + \int d^3s'' G(\mathbf{s}', \mathbf{s}'')U\psi(\mathbf{s}'') \right] \\ &= \psi_0(\mathbf{r}) + \int d^3s G(\mathbf{r}, \mathbf{s})U\psi_0(\mathbf{s}) + \\ &+ \int d^3s d^3s' U^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{s})G(\mathbf{s}, \mathbf{s}')\psi_0(\mathbf{s}') + \int d^3s d^3s' d^3s'' U^3 G(\mathbf{r}, \mathbf{s})G(\mathbf{s}, \mathbf{s}')G(\mathbf{s}', \mathbf{s}'')\psi(\mathbf{s}'')\end{aligned}$$

Se continuarmos essa rotina infinitamente, teremos uma série contendo integrais, cujos termos dependem de potências cada vez maiores de  $U$  (ou de  $V$ ):

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) + \int d^3s \, U G(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \psi(\mathbf{s}) + \mathcal{O}(U^2) \quad (4.31)$$

Esta série, chamada expansão de Born, é portanto a solução da equação de Schrödinger (4.25). Para de baixa intensidade podemos dizer que potências  $V^2$  são desprezíveis, nos levando ao resultado em primeira ordem

$$\psi(\mathbf{r}) \approx \psi_0(\mathbf{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3s \, V(\mathbf{r}) G(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \psi(\mathbf{s}) \quad (4.32)$$

## Bibliografia

### Livros

- [1] R. L. Liboff, *Introductory Quantum Mechanics*, 2<sup>a</sup> ed. (Addison-Wesley Publishing Company, Inc, Boston, 1980).
- [2] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, 1<sup>a</sup> ed. (Addison-Wesley Publishing Company, Inc, Boston, 1994).
- [3] D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, 2<sup>a</sup> ed. (Pearson Prentice Hall, Hoboken, 2004).
- [4] L. Landau & E. M. Lifshitz, *Quantum mechanics: non-relativistic theory*, 3<sup>a</sup> ed. (Pergamon Press, Oxônia, 1977).
- [5] S. Gasiorowicz, *Quantum Physics*, 3<sup>a</sup> ed. (John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, 2003).
- [6] R. J. Finkelstein., *Nonrelativistic mechanics*, 1<sup>a</sup> ed. (W. A. Benjamin, California, 1973).
- [7] R. Eisberg & R. Resnick, *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles*, 2<sup>a</sup> ed. (John Wiley & Sons, Hoboken, 1985).
- [8] G. B. Arfken & H. B. Weber, *Mathematical Methods for Physicists*, 6<sup>a</sup> ed. (Academic Press, Boston, 2000).
- [9] T. S. Chitara, *An introduction to orthogonal polynomials*, 13<sup>a</sup> ed. (Gordon and Breach Science Publishers, New York–London–Paris, 1978),
- [10] L. Schiff, *Quantum Mechanics*, 2<sup>a</sup> ed. (McGraw-Hill, Nova York, 1968).
- [11] N. Zettili, *Quantum Mechanics: Concepts and Applications*, 2<sup>a</sup> ed. (Wiley, United Kingdom, 2009).
- [12] M. D. Schwartz, *Quantum Field Theory and the Standard Model*, 1<sup>a</sup> ed. (Cambridge University Press, New York, 2014).

### Artigos científicos

- [13] F. Marcellán & R. Álvarz-Nodarse, *On the “Favard theorem” and its extensions*, Journal of Computational and Applied Mathematics **127**, 231–254 (2001)  
DOI: 10.1016/s0377-0427(00)00497-0
- [14] A. Iserles & M. Webb, *A Differential Analogue of Favard’s Theorem*, arXiv (2020)  
DOI: 10.48550/arXiv.2012.07400

- [15] E. J. Garboczi, *Three-dimensional mathematical analysis of particle shape using x-ray tomography and spherical harmonics: Application to aggregates used in concrete*, Cement and Concrete Research **32**, 1621-1638 (2002)  
DOI: [10.1016/S0008-8846\(02\)00836-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00836-0)
- [16] B. Odom, *et al*, "New Measurement of the Electron Magnetic Moment Using a One-Electron Quantum Cyclotron", Physics Review Letters **97**, 030801 (2006)  
DOI: [10.1103/PhysRevLett.97.030801](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.030801)
- [17] G. Gabrielse, *et al*, "Erratum: New Determination of the Fine Structure Constant from the Electron  $g$  Value and QED [Phys. Rev. Lett. 97, 030802 (2006)]", Physics Review Letters **99**, 039902 (2007)  
DOI: [10.1103/PhysRevLett.99.039902](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.039902)
- [18] F. Reines & C. L. Cowan, *The Reines-Cowan Experiments*, Los Alamos **25**, 1-27 (1997).  
DOI: [10.2172/569122](https://doi.org/10.2172/569122)

### Links externos

- [19] J. C. Barata, *Capítulo 15 - Soluções de Equações Diferenciais Ordinárias Lineares no Plano Complexo*, Seção 15.3,  
URL: <https://bit.ly/Chapter15Barata>
- [20] Professor M does Science, *Identical particles in quantum mechanics*,  
URL: <https://bit.ly/IdenticalParticlesQM>
- [21] L. Sorensen, [faculty.washington.edu](http://faculty.washington.edu), "Chapter 10 The Hydrogen Atom",  
URL: <https://bit.ly/TheHydrogenAtom>
- [22] C. R. Nave, *"Hydrogen Separated Equation Solutions"*, Georgia State University,  
URL: <https://bit.ly/HydrogenWavefunctions>
- [23] Frank Wang, resposta a *"How to show orthogonality of associated Laguerre polynomials?"*, StackExchange math,  
URL: <https://bit.ly/OrthogonalityOfAssociatedLaguerrePolynomials>
- [24] W. Pauli, *Open letter to the group of radioactive people at the Gauverein meeting in Tübingen*, 1930,  
URL: <https://bit.ly/PauliLetter>
- [25] B. Zwiebach, *Quantum Physics III Chapter 2: Hydrogen Fine Structure*, MIT Open Course Ware,  
URL: <https://bit.ly/HydrogenFineStructureMIT>
- [26] Nihar Karve, resposta a *"Theoretical calculations of electron  $g$ -factor in QED"*, StackExchange physics,  
URL: <https://bit.ly/g-factorQED>