

Aulas em Física para pós-graduação

Mecânica Quântica

Ph.W. Courteille
Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos
25 de maio de 2017

Sumário

0	Preface	1
0.1	Organização do curso	2
0.2	Literatura recomendada	2
1	Fundação da mecânica quântica	3
1.1	Antecedentes históricos	3
1.1.1	Relação de dispersão e equação de Schrödinger	4
1.1.2	Partículas relativísticas e equação de Klein-Gordon	5
1.1.3	Interpretação de Born	6
1.1.4	Equação de continuidade	6
1.1.5	Distribuições no espaço e no momento	7
1.1.6	Valores esperados	7
1.1.7	Evolução temporal de valores esperados	8
1.2	Postulados da mecânica quântica	9
1.2.1	Princípio de superposição (Postulado 1.)	9
1.2.2	Interpretação da função de onda (Postulado 2.)	9
1.2.3	Notação bra-ket de Dirac e representação com vetores	10
1.2.4	Observáveis (Postulado 3.)	11
1.2.5	Representação de operadores como matrizes	11
1.2.6	Princípio de correspondência (Postulado 4.)	12
1.2.7	Equação de Schrödinger e medidas quânticas (Postulado 5.)	13
1.2.8	O gato de Schrödinger	13
1.2.9	Equação estacionária de Schrödinger	14
1.3	Formalismo abstrato da mecânica quântica	15
1.3.1	Álgebra de Lie	15
1.3.2	Bases completas	16
1.3.3	Degenerescência	17
1.3.4	Bases como operadores unitários	18
1.3.5	Sistema completa de operadores comutandos	18
1.3.6	Relação de incerteza	20
1.3.7	Simetrias na mecânica quântica	20
1.3.8	Representações	25
1.4	Evoluções temporais	26
1.4.1	Transformações unitárias	26
1.4.2	Imagens de Heisenberg e de Schrödinger	27
1.4.3	Teorema de Ehrenfest	28
1.5	Exercícios	28
1.5.1	Antecedentes históricos	28
1.5.2	Postulados da mecânica quântica	29
1.5.3	Formalismo abstrato da mecânica quântica	30
1.5.4	Evoluções temporais	32

2	Movimento linear / Potenciais separáveis	33
2.1	Movimento translacional	33
2.1.1	Bom comportamento	33
2.1.2	Separação das dimensões	33
2.2	Potencial retangular	34
2.2.1	Potencial de caixa	34
2.2.2	Potencial de caixa multidimensional	35
2.2.3	Potenciais com várias seções de profundidades constantes	35
2.2.4	Poço de potencial	36
2.3	Barreira de potencial	37
2.3.1	Matriz \mathcal{T} de espalhamento	38
2.3.2	Matriz \mathcal{S} de espalhamento	38
2.3.3	Reflexão quântica num degrau de potencial	39
2.3.4	Continuidade do fluxo de probabilidade	40
2.3.5	Tunelamento e reflexão quântica num poço de potencial	40
2.4	Oscilador harmônico	40
2.4.1	Fatorização do hamiltoniano	41
2.4.2	Oscilador harmônico na representação espacial	43
2.4.3	Propriedades do oscilador harmônico	45
2.4.4	Oscilador harmônico multidimensional	45
2.4.5	Estados coerentes	46
2.4.6	Evolução temporal do oscilador harmônico	48
2.4.7	Quantização do campo eletromagnético	49
2.5	Exercícios	50
2.5.1	Movimento translacional	50
2.5.2	Potencial retangular	50
2.5.3	Barreira de potencial	50
2.5.4	Oscilador harmônico	51
3	Rotações / Potenciais centrais	53
3.1	Partícula num potencial central	53
3.1.1	Transformação em coordenadas relativas	53
3.1.2	Partícula num potencial cilíndrico	54
3.1.3	Hamiltoniano em coordenadas esféricas	55
3.1.4	Separação do movimento radial	57
3.2	Momento angular	58
3.2.1	Operador do momento angular orbital	58
3.2.2	Álgebra $SU(2)$ do momento angular e spin	59
3.2.3	O spin do elétron	60
3.3	Acoplamento de momentos angulares	60
3.3.1	Bases desacopladas e acopladas	61
3.3.2	Coeficientes de Clebsch-Gordan	63
3.4	Exercícios	64
3.4.1	Partícula num potencial central	64
3.4.2	Momento angular	65
3.4.3	Acoplamento de momentos angulares	66

4	Métodos de aproximação	71
4.1	Perturbações estacionárias	71
4.1.1	Método de perturbação independente do tempo	71
4.1.2	TPIT com estados degenerados	73
4.2	Método variacional	76
4.2.1	A fração de Rayleigh	76
4.2.2	Método de Rayleigh-Ritz	77
4.3	Aproximação WKB	77
4.3.1	Aproximação WKB aplicada a equação de Schrödinger	77
4.3.2	Fórmulas de conexão	79
4.4	Perturbações temporais	83
4.4.1	Sistema de dois níveis	83
4.4.2	Método de perturbação dependente do tempo	85
4.4.3	Métodos numéricos	86
4.5	Transições	87
4.5.1	Taxas de transições	87
4.5.2	Perturbações periódicas	88
4.5.3	Radiação do corpo negro	90
4.5.4	Probabilidades de transições de Einstein	91
4.5.5	Largura natural de uma transição	92
4.6	Exercícios	93
4.6.1	Perturbações estacionárias	93
4.6.2	Método variacional	95
4.6.3	Aproximação WKB	95
4.6.4	Perturbações temporais	95
4.6.5	Transições	96
5	Átomos hidrogenoides	97
5.1	Tratamento quântico do hidrogênio	97
5.1.1	O modelo de Bohr	98
5.1.2	O teorema virial	101
5.2	Estrutura fina e equação de Dirac	102
5.2.1	Correção para velocidades relativísticas	103
5.2.2	Correção pelo acoplamento spin-órbita	103
5.2.3	Interação elétron-núcleo não-local	107
5.2.4	Resumo das correções	108
5.2.5	Deslocamento de Lamb	109
5.3	Estrutura hiperfina	109
5.3.1	Acoplamento ao spin do núcleo	109
5.3.2	Interação quadrupolar elétrica	110
5.4	Exercícios	111
5.4.1	Tratamento quântico do hidrogênio	111
5.4.2	Estrutura fina e equação de Dirac	113
5.4.3	Estrutura hiperfina	113

6	Átomos com spin em campos externos	115
6.1	Interação com campos magnéticos	115
6.1.1	Efeito Zeeman normal da estrutura fina	115
6.1.2	Efeito Zeeman anômalo	115
6.1.3	Efeito Paschen-Back e campos magnéticos intermediários	116
6.1.4	Efeito Zeeman da estrutura hiperfina	117
6.1.5	Efeito Paschen-Back da estrutura hiperfina	118
6.2	Interação com campos elétricos	119
6.2.1	Efeito Stark	119
6.2.2	Regras de seleção para emissão em certas direções	120
6.3	Exercícios	121
6.3.1	Interação com campos magnéticos	121
6.3.2	Interação com campos elétricos	122
7	Sistemas de muitas partículas	123
7.1	Simetrização de bosons e fermions	123
7.1.1	Simetrização da função de onda	124
7.1.2	O princípio de Pauli	125
7.2	Exercícios	127
7.2.1	Simetrização de bosons e fermions	127
8	Átomos de múltiplos elétrons	129
8.1	Hélio	129
8.1.1	Transições de intercombinação	130
8.1.2	Energia de intercâmbio	130
8.1.3	Energia do estado fundamental	131
8.1.4	Estados excitados	134
8.1.5	O espectro do hélio	135
8.2	Estrutura da camada eletrônica	135
8.2.1	Modelo do gás de Fermi	135
8.2.2	Modelo de Thomas-Fermi	136
8.2.3	Método de Hartree-Fock	136
8.2.4	Método de Hartree-Fock	138
8.2.5	Modelo da camada eletrônica	147
8.2.6	O sistema periódica dos elementos	148
8.2.7	Resumo dos graus de liberdade de um átomo	149
8.3	Exercícios	150
8.3.1	Hélio	150
8.3.2	Estrutura da camada eletrônica	151
9	Sistemas periódicos	159
9.1	O modelo de Bloch	159
9.1.1	Aproximação para elétrons quase-ligados	160
9.1.2	Aproximação para elétrons quase-livres	161
9.1.3	Aplicação à redes ópticas unidimensionais	163
9.2	Oscilações de Bloch	165
9.2.1	Funções de Wannier	167
9.2.2	Perspectivas: Redes ópticas três-dimensionais e o isolador de Mott	167

9.3	Exercícios	167
9.3.1	Sistemas periódicos	167

Capítulo 0

Preface

A mecânica quântica de Heisenberg e Schrödinger é, junto com a teoria da relatividade de Einstein, a teoria mais fundamental da física. Essas teorias concernam a física inteira, da física do estado sólido à física das partículas elementares. De certa maneira, a mecânica quântica e a teoria da relatividade podem ser consideradas como meta-teorias, pois cada teoria ou modelo que trata de um qualquer sistema ou fenômeno específico tem uma interpretação clássica ou quântica, respectivamente relativista. Sistemas altamente excitados são normalmente bem descritos pelas leis da mecânica clássica, mas em baixas energias observa-se experimentalmente um comportamento totalmente diferente, incompatível com as leis clássicas e, frequentemente, com o entendimento saudável.

Não obstante, a mecânica quântica entrou no mundo cotidiano. Sistemas quânticos fracamente excitados precisam de menos energia para funcionar e frequentemente são pequenos e compactáveis. Eles são menos sujeitos ao ruído ou o ruído pode ser controlado. Eles são manipuláveis exibindo dinâmicas, como interferência quântica ou tunelamento, que podem ser utilizados para operações rápidas e precisas. O transistor, o laser ou a bomba nuclear são exemplos de dispositivos escapando qualquer interpretação clássica. O computador quântico pode ser a próxima etapa.

Apesar do fato que não existe nenhuma observação experimental contradizendo a mecânica quântica, muitas perguntas ficam ainda sem resposta. Por exemplo, não sabemos como incorporar o fenômeno da gravitação, e o fenômeno da coerência quântica na transição entre o mundo quântico e o mundo clássico ainda é muito mal entendido. Assim, 100 anos depois da sua formulação a mecânica quântica ainda representa um desafio para nossa razão exercendo uma fascinação ininterrompida sobre cada nova geração de físicos.

O auditório desse curso de *Mecânica Quântica Aplicada* são alunos de várias ciências exatas com vários níveis de noções básicas da mecânica quântica. Por isso, começaremos o curso com uma introdução nos fundamentos definindo os operadores e introduzindo os postulados da mecânica quântica. Apresentaremos a equação de Schrödinger e a mecânica matricial, que se tornam representações equivalentes da mecânica quântica. Discutiremos também o papel de simetrias e a representação de grupos.

Com estes fundamentos podemos discutir vários exemplos, os mais importantes sendo o movimento linear de uma partícula em baixa energia e o oscilador harmônico fracamente excitado. Historicamente a primeira aplicação da mecânica quântica foi o átomo de hidrogênio com o famoso modelo de Bohr à qual será dedicado uma parte importante deste curso com a discussão do momento angular. Introduziremos também métodos matemáticos de aproximação como a teoria de perturbação e o método variacional. Estes métodos são essenciais para obter informações sobre sistemas mais complexos como a estrutura eletrônica de átomos e a ligação molecular. Discutiremos rotações e vibrações moleculares, transições eletrônicas e propriedades elétricas e ópticas de moléculas.

Hoje em dia, os sistemas de baixa energia mais puros são átomos individuais ou gases de

átomos frios presos em potenciais localizados. Técnicas poderosas de resfriamento nós levaram até a criação de estados quânticos quase macroscópicos, chamados de "condensados de Bose-Einstein", que serão discutidos no fim deste curso.

0.1 Organização do curso

A apostila foi desenvolvida para o curso *Mecânica Quântica Aplicada* (SFI5774) oferecido pelo Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da Universidade de São Paulo (USP). O curso é destinado à estudantes em Física de pós-graduação. A apostila é uma versão preliminar continuamente sujeita à correções e modificações. Notificações de erros e sugestões de melhoramento sempre são bem-vindas. A apostila incorpora exercícios as soluções das quais podem ser obtidas do autor.

Informações e anúncios a respeito do curso serão publicados na página web:
<http://www.ifsc.usp.br/~strontium/> – > Teaching – > SFI5774

A avaliação do estudante será feita baseado em provas escritas e um seminário sobre um tópico especial escolhido pelo estudante. No seminário o estudante apresentará um tópico em 15 minutos. Ele também entregará um trabalho científico de 4 paginas em forma digital. Tópicos possíveis são:

- Condensação de Bose-Einstein,
- Estados comprimidos - squeezed states,
- O método de Hartree-Fock,
- A aproximação WKB,
- O método de simulação de Monte Carlo da função de onda,
- A radiação do corpo negro e sua influencia sobre os estados dos átomos,
- O efeito Zeno quântico,
- Evolução temporal de uma partícula livre descrita por um pacote de onda gaussiano,
- As equações de Bloch: derivação e interpretação,
- Átomos exóticos: o muônio,
- O salto quântico. A sua historia e observação,
- O gato de Schrödinger,
- O átomo de hélio,
- A hipótese de Einstein-Podolski-Rosen e a sua falsificação experimental,
- Elitzur and Vaidman bomb testing problem,
- O efeito de Aharonov-Bohm,
- O modelo de Jaynes-Cummings,
- Ruído quântico de projeção,
- O efeito Stark quadrático e dinâmico,
- Medida quântica de não-demolição,
- Cálculo de efeito fotoelétrico à partir da regra de ouro de Fermi,
- O método de combinação de orbitais atômicos (LCAO).

0.2 Literatura recomendada

P.W. Atkins e R.S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics* (Oxford University 1997, 2001)
 I.N. Levine, *Quantum Chemistry*, (Boston, Allyn and Bacon, 1983)
 C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloe, *Quantum mechanics, vol. 1*, (Wiley Interscience)

Capítulo 1

Fundação da mecânica quântica

1.1 Antecedentes históricos

A ideia fundamental da mecânica quântica é a suposição da existência de entidades que, chegando a um limite, não podem mais ser subdivididas. Exemplos são a massa de um corpo, a velocidade de um elétron orbitando um átomo ou a intensidade de um feixe de luz. Essa ideia foi pronunciada pela primeira vez por *Leucipo* 500 anos a.c. e seu aluno *Demócrito*, que imaginaram a matéria feita de partículas mínimas que eles chamaram de *átomos*. Estes átomos se movem livremente, colidem, combinam-se e separam-se: "Há nada mais do que átomos e espaço livre." Os átomos microscópicos teriam as mesmas características como os objetos macroscópicos que eles formam quando se combinam, por exemplo a cor e a forma. A ideia do átomo ressurgiu e foi afinado no decorrer do século 18 (vide Tab. 1.1 abaixo). Hoje sabemos que a ideia básica era bom, mas a realidade é um pouco mais complicado ¹.

Tabela 1.1: *Esboço histórico da quantização da matéria*

500 a.c.	Demócrito	invenção do átomo
1800	Avogadro, Dalton	reinvenção do átomo
1897	Thomson	transporte de cargas, modelo de passas num bolo
1909	Rutherford, Geiger, Marsden	espalhamento α , concentração da carga num núcleo
1911	Rutherford	modelo planetário
1900	Bohr	orbitais quantizados
1923	de Broglie	matéria tem características de ondas
1927	Davisson, Germer, Stern	experiências de difração de elétrons e átomos

No final do século 19 o mundo físico do parecia simples: a matéria e a luz era tudo que existia. A matéria é constituída de átomos e luz é uma onda. Portanto, para descrever um sistema real, só basta calcular as trajetórias das suas partículas elementares, a propagação da luz e a maneira como eles interagem. Sabemos agora que a vida não é tão simples, e que os átomos também são ondas e luz também se comporta como partículas.

Fricções entre as noções antigas e observações novas apareceram no fim do século 19, como por exemplo a divergência infravermelha da radiação do corpo negro. O pioneiro das novas ideias foi *Max Planck*, que em 1905, com uma pequena ajuda de Einstein quantizou o campo eletromagnético, e portanto a luz, em pequenos osciladores harmônicos. Isso foi o ponto de partida do desenvolvimento de uma nova teoria chamada de mecânica quântica. Logo essa teoria foi aplicada para explicar o efeito fotoelétrico. A segunda etapa importante foi inicializada por *Niels Bohr* que quantizou em 1913 o átomo de hidrogênio em níveis de excitação discretos.

¹Para uma discussão mais extensa do conceito atômico vide a apostila do curso *Física atômica e molecular* do mesmo autor.

Nesse curso de mecânica quântica aplicada concentraremos na matéria, isto é, aplicar essa teoria em elétrons, átomos e moléculas. Só daremos uma pequena perspectiva para a quantização da luz ².

Tabela 1.2: *Esboço histórico da quantização da luz*

1801	Young	luz é difratada como uma onda
1860	Maxwell	teoria unificada da eletrodinâmica incluindo a luz
1888	Hertz	detecção de ondas rádio
~ 1890		medidas precisas do espectro de radiação do corpo negro
1900	Planck	hipótese dos quantas: $E = h\nu$
1905	Einstein	efeito foto elétrico, a luz se comporta como uma partícula

No seguinte, em vez de seguir o curso histórico, introduziremos primeiramente o formalismo da mecânica quântica e discutiremos depois, como interpretar e aplicar o formalismo.

1.1.1 Relação de dispersão e equação de Schrödinger

Um problema fundamental é a questão da propagação de entidades físicas. Temos de um lado a luz, cuja propagação no vácuo é descrita pela relação de dispersão $\omega = ck$ ou

$$\omega^2 - c^2 k^2 = 0 . \quad (1.1)$$

Como a luz é uma onda, na forma mais geral, supondo a validade do princípio de superposição, ela pode ser descrita por um pacote de onda, $A(\mathbf{r}, t) = \int e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} a(\mathbf{k}) d^3 k$. É fácil verificar que a *equação de onda*,

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} A - c^2 \nabla^2 A = 0 , \quad (1.2)$$

reproduz a relação de dispersão.

Do outro lado, temos partículas massivas lentas possuindo energia cinética,

$$E = \frac{p^2}{2m} . \quad (1.3)$$

Com a hipótese do de Broglie que mesmo uma partícula massiva tem qualidade de onda podemos tentar um *ansatz* ³ de equação de onda satisfazendo a relação de dispersão (1.3). À partir da formula de Planck, $E = \hbar\omega$, e da formula de *Louis de Broglie*, $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, descrevendo a partícula por um pacote de ondas não sujeito á forças exteriores $\psi(\mathbf{r}, t) = \int e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \varphi(\mathbf{k}) d^3 k$, é fácil verificar que a equação,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi , \quad (1.4)$$

reproduz a relação de dispersão. Se a partícula é sujeito à um potencial, sua energia total é $E = \mathbf{p}^2/2m + V(\mathbf{r}, t)$. Esta relação de dispersão corresponde à famosa *equação de Schrödinger*,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}, t) \right) \psi . \quad (1.5)$$

²Para quantização de campos escalares ou vetoriais vide as apostilas dos cursos *Óptica Atômica e Interação de luz com matéria* do mesmo autor.

³Chute, hipótese de trabalho.

1.1.2 Partículas relativísticas e equação de Klein-Gordon

Apesar das similaridades entre partículas de luz e partículas de material, existem diferenças notáveis: O fóton é uma partícula relativística, não tem massa de repouso. Como podemos estabelecer uma relação entre objetos tão diferentes?

Para esclarecer essa relação consideramos agora partículas que são similares a luz no sentido que tem velocidades altas, isto é, partículas relativísticas. À partir do princípio relativístico de equivalência entre massa e energia, obtemos para uma partícula massiva $E^2 = m^2 c^4 + c^2 p^2$ ou ⁴

$$\omega^2 - c^2 k^2 = \frac{m^2 c^4}{\hbar^2} . \quad (1.6)$$

Essa relação de dispersão é obtida à partir da equação,

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} A - c^2 \nabla^2 A = -\frac{m^2 c^4}{\hbar^2} A , \quad (1.7)$$

inserindo, por exemplo, o pacote de ondas já proposto $A(\mathbf{r}, t) = \int e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} a(\mathbf{k}) d^3 k$, que não é sujeito à forças externas. A equação (1.7) é uma equação de onda chamada *equação de Klein-Gordon*. Para partículas sem massa de repouso, como no caso de fótons, a equação se reduz à equação de onda luminosa (1.2).

Agora fazendo a transição para velocidades não-relativísticas, $v \ll c$, podemos expandir a relação de dispersão,

$$E = \sqrt{m^2 c^4 + c^2 m^2 v^2} = mc^2 \left(1 + \frac{v^2}{2c^2} + \dots \right) \quad \text{ou} \quad \hbar\omega \simeq mc^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} . \quad (1.8)$$

Em analogia com a equação de Klein-Gordon podemos derivar a relação de dispersão aproximada (1.8) à partir de uma equação de ondas,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} A = \left(mc^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) A . \quad (1.9)$$

Com a transformação $\psi = e^{-imc^2 t/\hbar} A$, redescobrimos a equação de Schrödinger (1.4),

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi \quad (1.10)$$

como limite não-relativístico da equação de Klein-Gordon.

É interessante notar que, em todos os casos discutidos, obviamente as relações de dispersão e as equações diferenciais podem ser interconvertidas pelas substituições,

$$E \longrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad \text{e} \quad \mathbf{p} \longrightarrow -i\hbar \nabla . \quad (1.11)$$

Discutiremos esta observação mais tarde na discussão do teorema de Ehrenfest nas Secs. 1.1.6, 1.1.7 e 1.4.3 .

⁴Usando a notação covariante com $p_\mu \equiv (E/c, \mathbf{p})$: $p_\mu p^\mu = m^2 c^2$ é uma invariante de Lorentz.

1.1.3 Interpretação de Born

A primeira parte deste curso será dedicada a *partículas individuais* ou sistemas de *partículas massivas* distinguíveis, e somente tornaremos nossa atenção para a *luz* ou *partículas indistinguíveis* ao discutir a (segunda) *quantização de campos*.

Segundo nossa convicção atual, a verdade completa (negligenciando efeitos relativísticos) sobre um qualquer sistema é conteúdo na equação de Schrödinger (1.5). Essa declaração não nós deixe mais esperto sem precisar a significação da *função de onda* ψ . Numa tentativa de casar os conceitos de partícula e de onda, *Max Born* propôs no ano 1926 a interpretação da grandeza

$$\int_V |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r \quad (1.12)$$

como probabilidade de encontrar a partícula no volume V .

Se $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ tem a significação de uma *densidade de probabilidade* ou *distribuição de probabilidade*, o quadrado da função de onda deve ser integrável,

$$\|\psi(\mathbf{r}, t)\|^2 \equiv \int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r < \infty . \quad (1.13)$$

Isso nós permite de proceder à uma *normalização* da função de onda,

$$\tilde{\psi}(\mathbf{r}, t) \equiv \frac{\psi(\mathbf{r}, t)}{\sqrt{\int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r}} , \quad (1.14)$$

tal que $\|\tilde{\psi}(\mathbf{r}, t)\| = 1$.

1.1.4 Equação de continuidade

Em mecânica quântica associamos a função de onda que descreve um sistema quântico a uma *onda de probabilidade*. Como a equação de Schrödinger descreve uma evolução temporal, para ser útil, a função de onda deve permitir fluxos de probabilidade. Definimos a densidade de probabilidade e o fluxo de probabilidade por

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, t) &\equiv \psi^*(\mathbf{r}, t)\psi(\mathbf{r}, t) , \\ \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) &\equiv \frac{\hbar}{2mi} [\psi^*(\mathbf{r}, t)\nabla\psi(\mathbf{r}, t) - \psi(\mathbf{r}, t)\nabla\psi^*(\mathbf{r}, t)] . \end{aligned} \quad (1.15)$$

Partindo da equação de Schrödinger podemos facilmente derivar a *equação de continuidade* (vide Exc. 1.5.1.1),

$$\dot{\rho}(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0 , \quad (1.16)$$

ou na forma integral,

$$-\frac{d}{dt} \int_V \rho d^3r = \int_V \nabla \cdot \mathbf{j} d^3r = \oint_{\partial V} \mathbf{j} \cdot d\mathbf{S} , \quad (1.17)$$

usando a lei de Gauss. Sendo $I \equiv \int_S \mathbf{j} \cdot d\mathbf{S}$ a *corrente de probabilidade* que flui através da superfície S delimitando a *carga de probabilidade* $Q \equiv \int_V \rho(\mathbf{r}, t) d^3r$, obtemos

$$-\dot{Q} = I . \quad (1.18)$$

A equação da continuidade é obviamente similar daquela do electromagnetismo.

1.1.5 Distribuições no espaço e no momento

Até agora só falamos de distribuições espaciais, $\psi(\mathbf{r}, t)$. Más também poderíamos considerar distribuições de velocidade ou de momento. Em mecânica clássica, uma partícula tem uma posição e uma velocidade bem definida. Sabendo a posição e a velocidade, as equações de Newton permitem prever as coordenadas em tempos futuros. Vamos agora investigar, se a equação de Schrödinger permite isso também.

A solução mais geral da equação de Schrödinger pode ser escrita como superposição de ondas planas $e^{i(\mathbf{r}\cdot\mathbf{k}-\omega t)}$ com frequências $\omega = \mathbf{p}^2/2\hbar m$ e vetores de onda $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$. Cada onda plana tem uma amplitude individual $\varphi(\mathbf{p})$, tal que

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{h^{3/2}} \int d^3p \varphi(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{r}\cdot\mathbf{k}-\omega t)} = \int d^3p \frac{1}{h^{3/2}} \varphi(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}/\hbar - \mathbf{p}^2 t/2m\hbar)} , \quad (1.19)$$

com $h \equiv 2\pi\hbar$. No tempo $t = 0$, essa expansão é nada mais do que uma transformação de Fourier,

$$\psi(\mathbf{r}, 0) = \frac{1}{h^{3/2}} \int d^3p \varphi(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{r}\cdot\mathbf{k}} , \quad (1.20)$$

que podemos inverter,

$$\varphi(\mathbf{p}) = \frac{1}{h^{3/2}} \int d^3r \psi(\mathbf{r}, 0) e^{-i\mathbf{r}\cdot\mathbf{k}} . \quad (1.21)$$

Na ausência de forcas a distribuição de momento fica estacionária. Podemos agora utilizar a distribuição de momento $\varphi(\mathbf{p})$ como coeficientes da expansão da função de onda temporal $\psi(\mathbf{r}, t)$, como mostrado acima. Assim, a expansão representa uma solução geral da equação de Schrödinger dependente do tempo. A grandeza $|\varphi(\mathbf{p})|^2$ é a densidade de probabilidade no *espaço de momento*.

Exemplo 1 (Normalização da função de onda no espaço de momento): É fácil mostrar que a densidade de probabilidade no espaço de momento também é normalizada:

$$\begin{aligned} \int |\varphi(\mathbf{p})|^2 d^3p &= \frac{1}{h^3} \int d^3p \int d^3r \psi^*(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{r}\cdot\mathbf{k}} \int d^3r' \psi(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{r}'\cdot\mathbf{k}} \\ &= \int d^3r \int d^3r' \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}') \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \\ &= \int d^3r \int d^3r' \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}') \delta^3(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \int |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3r = 1 , \end{aligned}$$

sabendo que a transformada de Fourier de uma onda plana é nada mais do que a distribuição de Dirac.

Como as distribuições de probabilidade $|\psi(\mathbf{r})|^2$ e $|\varphi(\mathbf{p})|^2$ são interligadas por transformação de Fourier, já sabemos que não podemos localizar ⁵ as duas simultaneamente. Se uma delas está bem localizada, a outra é necessariamente deslocalizada. Faz o Exc. 1.5.1.2.

1.1.6 Valores esperados

Já vimos que as distribuições posição e momento de uma partícula são repartidas. Calculamos os valores médios dessas distribuições, denotados por $\langle \mathbf{r} \rangle$ e $\langle \mathbf{p} \rangle$, como *primeiros momentos* das respectivas distribuições:

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \int d^3r |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \mathbf{r} \quad \text{e} \quad \langle \mathbf{p} \rangle = \int d^3p |\varphi(\mathbf{p}, t)|^2 \mathbf{p} . \quad (1.22)$$

⁵Localizar: Restringir indefinidamente a área da distribuição.

Usando as expansões (1.19) e (1.20) podemos calcular,

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{p} \rangle &= \int \varphi^*(\mathbf{p}) \mathbf{p} \varphi(\mathbf{p}) d^3 p = \int \frac{1}{h^{3/2}} \int \psi^*(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{r} \cdot \mathbf{k}} d^3 r \mathbf{p} \varphi(\mathbf{p}) d^3 p \\ &= \frac{1}{h^{3/2}} \int \psi^*(\mathbf{r}) \int \varphi(\mathbf{p}) \mathbf{p} e^{-i\mathbf{r} \cdot \mathbf{k}} d^3 p d^3 r \\ &= \frac{1}{h^{3/2}} \int \psi^*(\mathbf{r}) \frac{\hbar}{i} \nabla \int \varphi(\mathbf{p}) e^{-i\mathbf{r} \cdot \mathbf{k}} d^3 p d^3 r = \int \psi^*(\mathbf{r}) \frac{\hbar}{i} \nabla \psi(\mathbf{r}) d^3 r .\end{aligned}$$

Este cálculo mostra, que o valor esperado do momento pode ser exprimido através de um operador $\hat{p} \equiv (\hbar/i) \nabla$ agindo sobre a função de onda ^{6,7}.

Mais geralmente, podemos calcular o *valor esperado* de uma função em \mathbf{r} e \mathbf{p}

$$\langle f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \rangle = \int d^3 r \psi^*(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{p}}) \psi(\mathbf{r}) . \quad (1.23)$$

No entanto, é importante notar, que os operadores $\hat{\mathbf{r}}$ e $\hat{\mathbf{p}}$ não necessariamente comutam.

Exemplo 2 (Não-comutação do espaço e do momento): Considerando um movimento unidimensional, verificamos,

$$\hat{p}_x x \psi = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} x \psi = \frac{\hbar}{i} \psi + x \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} x \psi \neq x \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} x \psi = x \hat{p}_x \psi .$$

1.1.7 Evolução temporal de valores esperados

Consideramos agora a evolução temporal da posição de uma partícula. Utilizaremos no seguinte a regra de integração parcial $\int_V \psi \nabla \xi = \oint_{\partial V} \psi \xi - \int_V \nabla \psi \xi = - \int_V (\nabla \psi) \xi$, assumindo que pelo menos uma das funções, ψ ou ξ , desaparece na borda do volume, o que pode ser garantido escolhendo o volume suficientemente grande. Para começar concentraremos na componente x da posição, a derivada temporal da qual é calculada usando a equação de continuidade (1.16),

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \int d^3 r \frac{d}{dt} |\psi|^2 x = - \int d^3 r x \nabla \mathbf{j} = - \int d\mathbf{S} \cdot \mathbf{j} x + \int d^3 r \mathbf{j} \cdot \nabla x = \int d^3 r \mathbf{j}_x , \quad (1.24)$$

Generalizando para três dimensões podemos escrever

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \langle m\mathbf{r} \rangle &= m \int d^3 r \mathbf{j} = m \int d^3 r \frac{\hbar}{2mi} [\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*] \\ &= \frac{1}{2} \int d^3 r [\psi^* \hat{\mathbf{p}} \psi + \psi \hat{\mathbf{p}} \psi^*] = \int d^3 r \psi^* \hat{\mathbf{p}} \psi = \langle \hat{\mathbf{p}} \rangle ,\end{aligned} \quad (1.25)$$

desde que o valor esperado de $\hat{\mathbf{p}}$ é uma grandeza real.

Agora definimos o abreviação:

$$\hat{H} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} + V(\mathbf{r}, t) , \quad (1.26)$$

⁶Daqui para frente o chapel sobre uma grandeza física denotará operadores quânticos.

⁷Notamos aqui, que as regras $\langle \psi | \hat{x} | \psi \rangle \leftrightarrow \langle \phi | -\frac{\hbar}{i} \nabla_p | \phi \rangle$ e $\langle \psi | \frac{\hbar}{i} \nabla_r | \psi \rangle \leftrightarrow \langle \phi | \hat{p} | \phi \rangle$ derivadas da transformação de Fourier são úteis para simulações numéricas da equação de Schrödinger: Em vez calcular a derivada espacial $(\frac{\hbar}{i} \nabla)^2$ da funções de onda, faz uma Fast Fourier Transform (FFT) para o espaço de momento, multiplique com \mathbf{p} e transforme de volta.

chamada de *operador de Hamilton* ou *hamiltoniano* e calculamos a segunda derivada da posição usando a equação de Schrödinger (1.4),

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{\mathbf{p}}\rangle = \int d^3r \left[\left(\frac{1}{i\hbar} \hat{H}\psi \right)^* \hat{\mathbf{p}}\psi + \psi^* \hat{\mathbf{p}} \frac{1}{i\hbar} \hat{H}\psi \right] = \frac{i}{\hbar} \int d^3r \psi^* (\hat{H}\hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{p}}\hat{H})\psi = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}] \rangle, \quad (1.27)$$

introduzindo o *comutador* $[\hat{a}, \hat{b}] \equiv \hat{a}\hat{b} - \hat{b}\hat{a}$ como abreviação. Depois,

$$\frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}] \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{V}, \hat{\mathbf{p}}] \rangle = \frac{i}{\hbar} \int d^3r \psi^* \left[\hat{V} \frac{\hbar}{i} \nabla \psi - \frac{\hbar}{i} \nabla (V\psi) \right] = - \int d^3r \psi^* \psi \nabla V = \langle \hat{\mathbf{F}} \rangle. \quad (1.28)$$

Em resumo, encontramos uma lei

$$\langle \hat{\mathbf{F}} \rangle = \frac{d^2}{dt^2} \langle m\hat{\mathbf{r}} \rangle, \quad (1.29)$$

muito parecido à *lei de Newton*, mas em vez de se aplicar à corpúsculos localizados, a lei se aplica à valores esperados de distribuições de probabilidade. Leis similares podem ser derivadas para o momento angular e a conservação de energia.

A observação feita por *Paul Ehrenfest*, que na mecânica quântica os valores médios seguem as mesmas leis da mecânica clássica se chama *teorema de Ehrenfest*.

1.2 Postulados da mecânica quântica

Nesta seção introduziremos os fundamentos e principais métodos da mecânica quântica. Aprenderemos o que são observáveis e conheceremos os postulados que estabelecem a fundação da mecânica quântica e o famoso princípio da incerteza de Heisenberg.

1.2.1 Princípio de superposição (Postulado 1.)

Um sistema físico pode se encontrar em vários estados. Por exemplo, uma partícula pode ser em repouso ou em movimento, um átomo pode ser excitado ou deexcitado. Na mecânica quântica, cada estado possível é descrito por uma *função de onda* ψ . As funções de ondas podem ser funções de vários tipos de coordenadas, por exemplo da posição $\psi = \psi(\mathbf{r})$, do momento $\psi = \psi(\mathbf{p})$ ou da energia $\psi = \psi(E)$. A escolha das coordenadas se chama *representação*.

Uma particularidade de sistemas quânticos é que eles podem estar em uma *superposição de estados*. Isto é, se $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_k$ são estados possíveis com amplitudes c_k , automaticamente a função

$$\psi = \sum_k c_k \psi_k \quad (1.30)$$

é um estado possível também. Isso se chama *princípio de superposição*, e significa, por exemplo, que uma partícula pode estar *simultaneamente* em vários lugares ou que um átomo pode estar *no mesmo tempo* excitado ou deexcitado.

Existem sistemas que só podem existir num *número restrito* de estados, como o átomo de dois níveis. Outros podem existir num *número infinito* de estados ou mesmo numa distribuição contínua de estados.

1.2.2 Interpretação da função de onda (Postulado 2.)

A *função de estado* (ou função de onda) caracteriza um sistema do qual podemos calcular várias propriedades. A função pode adotar valores complexos destituídos de interpretação física

imediate. De fato, a função de onda é sobretudo um construto matemático. Por outro lado, a norma $|\psi|^2$ tem a significação de uma probabilidade do sistema de estar no estado ψ . Isso é a famosa interpretação de *Max Born* da função de onda (vide Sec. 1.1.3).

Se ψ_k com $k = 1, 2, \dots$ são todos os estados possíveis de um sistema, a interpretação como probabilidade requer

$$\sum_k |\psi_k|^2 = 1 . \quad (1.31)$$

Analogicamente, para uma distribuição contínua, por exemplo na representação espacial,

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1 . \quad (1.32)$$

Isto é, a probabilidade precisa de *normalização*.

1.2.3 Notação bra-ket de Dirac e representação com vetores

Para distinguir em formulas mais facilmente as amplitudes (que são números complexos) e as funções de onda utilizaremos desde agora a notação Bra-Ket introduzida por *Paul Dirac*. As funções são representadas por *kets*,

$$|\psi\rangle = \sum_k c_k |k\rangle . \quad (1.33)$$

As transposições complexas destes estados são representados por *bras*,

$$\langle\psi| = |\psi\rangle^\dagger = \sum_k c_k^* \langle k| . \quad (1.34)$$

Mas a notação tem outras vantagens. Por exemplo, supondo que conhecemos os três estados possíveis de um sistema, $|1\rangle$, $|2\rangle$ e $|3\rangle$, que são linearmente independentes. Então podemos definir os estados como vetores:

$$|1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} , \quad |2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} , \quad |3\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} . \quad (1.35)$$

Esses três estados podem ser interpretados como uma base de um *espaço vetorial* representando o sistema. Agora, cada função de onda pode ser expandida nesta base e exprimida por um vetor. Um estado ket arbitrário deste sistema será então

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} . \quad (1.36)$$

O estado bra correspondente será

$$\langle\psi| = (c_1^* \quad c_2^* \quad c_3^*) . \quad (1.37)$$

Agora podemos facilmente calcular a probabilidade para um sistema de estar num estado $|\psi\rangle$,

$$||\psi\rangle|^2 = \langle\psi|\psi\rangle = (c_1^* \quad c_2^* \quad c_3^*) \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = |c_1|^2 + |c_2|^2 + |c_3|^2 . \quad (1.38)$$

1.2.4 Observáveis (Postulado 3.)

O único jeito de achar informações sobre um sistema consiste em *medir* os valores de grandezas características do sistema, p.ex., a energia ou o momento linear. Na mecânica clássica aprendemos, que um sistema pode ser completamente caracterizado por um conjunto de grandezas físicas mensuráveis. Por exemplo, o movimento de um corpo rígido de massa m e momento inercial \mathbf{I} é definido por sua posição \mathbf{r} , seu momento \mathbf{p} e seu momento angular \mathbf{L} . Na mecânica quântica descrevemos grandezas físicas observáveis por *operadores* agindo sobre o *espaço de Hilbert* das funções de onda, por exemplo, $|\psi\rangle \mapsto \hat{\mathbf{p}}|\psi\rangle$, onde \hat{p} seria o operador do momento linear. Para distinguir melhor as observáveis, colocamos um chapéu no símbolo. Veremos mais para frente (vide Sec. 1.3.5) que cada sistema quântico é completamente descrito por um conjunto completo de observáveis.

Para achar os valores atuais a_ψ de uma qualquer *observável* \hat{A} numa situação específica dada por uma função de onda ψ precisamos resolver uma equação de autovalores,

$$\hat{A}|\psi\rangle = a_\psi|\psi\rangle . \quad (1.39)$$

Podemos reescrever a equação como $a_\psi = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle$. Os valores a_n são números reais, se a observável é *hermitiana*, isto é,

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger \implies a_\psi = a_\psi^* . \quad (1.40)$$

Deixamos a prova desta afirmação para o Exc. 1.5.2.1.

Assim, postulamos a substituição das *variáveis dinâmicas* caracterizando um sistema clássico por objetos abstratos chamado operadores. Esses operadores podem ser entendidos como prescrições matemáticas, p.ex., operadores diferenciais, agindo sobre um estado do sistema. O valor esperado de um qualquer operador \hat{A} caracterizando um sistema num estado $|\psi\rangle$ é $a_\psi \equiv \langle\hat{A}\rangle_\psi \equiv \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle/\langle\psi|\psi\rangle$. Tais operadores são específicos para um sistema mas independentes do seu estado. As variáveis dinâmicas para um estado específico são obtidas como autovalores de um vetor de estado na variável respectiva. A evolução temporal ou dos operadores ou dos estados é governada por equações de movimento (vide Sec. 1.4) ⁸.

1.2.5 Representação de operadores como matrizes

Do mesmo jeito como já representamos funções de ondas por vetores podemos também representar operadores por matrizes,

$$\hat{A} \equiv \sum_{i,j} |i\rangle a_{ij} \langle j| = \begin{pmatrix} & \vdots & \\ .. & a_{ij} & .. \\ & \vdots & \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} & \vdots & \\ .. & \langle j|\hat{A}|i\rangle & .. \\ & \vdots & \end{pmatrix} . \quad (1.41)$$

Para extrair componentes de uma matriz fazemos, $\langle i|\hat{A}|j\rangle$, por exemplo,

$$\langle 1|\hat{A}|1\rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 & .. \end{pmatrix} \cdot \hat{A} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} = a_{11} . \quad (1.42)$$

⁸Note que existem tentativas teóricas de generalizar o conceito de observáveis para operadores não-hermitianos [3, 4] só exibindo simetria \mathcal{PT} .

Projetores são operadores particulares definidos por,

$$\hat{P}_k \equiv |k\rangle\langle k| = \begin{pmatrix} 0 & : & 0 \\ .. & 1 & .. \\ 0 & : & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.43)$$

O valor esperado de um projetor, $\langle \hat{P}_k \rangle = \langle \psi | \hat{P}_k | \psi \rangle = |\langle k | \psi \rangle|^2$, é nada mais do que a probabilidade de encontrar um sistema no estado $|\psi\rangle$ no estado particular, pois expandindo como feito na (1.33),

$$\langle \hat{P}_k \rangle = \sum_{m,n} c_m^* c_n \langle m | k \rangle \langle k | n \rangle = |c_k|^2. \quad (1.44)$$

Utilizando o formalismo de matrizes podemos definir outros operadores interessantes e verificar os seus propriedades,

$$\begin{aligned} |1\rangle\langle 1| &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad |2\rangle\langle 2| = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad , \\ |1\rangle\langle 2| &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \sigma^- \quad , \quad |2\rangle\langle 1| = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \sigma^+ . \end{aligned} \quad (1.45)$$

Os operadores de subida e descida, σ^\pm , também se chamam *matrizes de Pauli*, pois foram introduzidas por *Wolfgang Pauli*. O vetor

$$\vec{\sigma} \equiv \begin{pmatrix} \sigma^+ + \sigma^- \\ i(\sigma^- - \sigma^+) \\ [\sigma^+, \sigma^-] \end{pmatrix} \quad (1.46)$$

é chamado *vetor de Bloch*^{9,10}. O valor esperado do vetor de Bloch tem um comprimento fixo (vide Exc. 1.5.2.2).

A representação de grandezas físicas por matrizes permite a descrição de estados de superposição quântica. O objetivo do Exc. 1.5.2.3 é de ilustrar isto no exemplo de uma partícula passando por uma fenda dupla.

1.2.6 Princípio de correspondência (Postulado 4.)

Operadores não necessariamente comutam. Já verificamos na Sec. 1.1.6, que em uma dimensão os operadores posição e momento não comutam. Podemos generalizar para três dimensões,

$$[\hat{p}_j, \hat{x}_k] = -i\hbar\delta_{jk} \quad \text{e} \quad [\hat{p}_j, \hat{p}_k] = 0 = [\hat{x}_j, \hat{x}_k], \quad (1.47)$$

o que é facilmente verificado substituindo os operadores por $\hat{x}_k = x_k$ e $\hat{p}_k = \frac{\hbar}{i}\nabla$ e deixando os comutadores agir sobre uma função de onda $\psi(x)$.

Inversamente, a mecânica quântica segue da mecânica clássica com a prescrição¹¹, $A(q_k, p_k, t) \longrightarrow A(\hat{q}_k, \hat{p}_k, t) = \hat{A}$. Deixando a menor quanta de energia possível, $\hbar \longrightarrow 0$, o comutador desaparece, o espectro de energia torna-se contínuo e recuperamos a mecânica clássica.

⁹O vetor de Bloch é muito utilizado na descrição da interação de um sistema de dois níveis com um campo de luz (vide a apostila do curso *Interação de luz com matéria* do mesmo autor).

¹⁰O Schrödinger inventou a *mecânica das ondas* quando derivou a sua equação de ondas à partir da relação de dispersão para partículas massivas. O Heisenberg inventou a mecânica (detalhada nas últimas seções) que ele chamou de *mecânica das matrizes*. Mais tarde ele mostrou a equivalência formal das duas teorias.

¹¹Considerando o ordem de Weyl.

1.2.7 Equação de Schrödinger e medidas quânticas (Postulado 5.)

A evolução temporal é dada pela equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle . \quad (1.48)$$

Um sistema fechado, desconectado do resto do mundo (chamaremos desde agora o resto do mundo de *reservatório*) não é sujeito á dissipação, isto é, não perde energia para o reservatório. Um tal sistema é sempre descrito por um hamiltoniano hermitiano. Infelizmente, este sistema também não permite vazamento de informação, isto é, não podemos medir o sistema. Isso se reflete no fato que a equação de Schrödinger não permite descrever o processo de uma *medida quântica*. Pois antes da medida o sistema pode ser em vários estados ou mesmo uma superposição de estados, enquanto depois da medida sabemos exatamente o estado. Isso equivale á uma redução de entropia, que não é permitida num sistema fechado.

O famoso *postulado de von Neumann* de *redução do estado* ou de *projeção da função de onda* formulado pelo *John von Neumann* descreve o processo de uma medida quântica em duas etapas distintas¹². Numa primeira fase o aparelho de medida *projeta* o operador medido \hat{A} numa base de autovetores. Isto é, se a medida é compatível com o operador¹³, obtemos uma distribuição de amplitudes de probabilidade dos resultados,

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \sum_k c_k |k\rangle = \sum_k a_k c_k \langle \psi | k \rangle = \sum_k a_k |c_k|^2 , \quad (1.49)$$

com $\langle \psi | \psi \rangle = \sum_k |a_k|^2 = 1$. Por isso, podemos entender $|\langle k | \psi \rangle|^2$ como a probabilidade do sistema de estar no autoestado $|k\rangle$ ¹⁴.

Na segunda fase, o medidor vai *ler* o aparelho de medida e notar o resultado. Se o estado é estacionário, ele nunca vai mudar mais. Isto é, cada medida subsequente vai dar o mesmo resultado. O Exc. 1.5.2.4 ilustra o processo da medida quântica no exemplo da medida da energia de excitação de um átomo de dois níveis.

1.2.8 O gato de Schrödinger

Uma das áreas de investigações mais interessantes é a interface entre os mundos clássicos e quânticos, macroscópicos e microscópicos. Para os pioneiros da mecânica quântica a questão mais importante era do tipo: "Como é possível que uma partícula microscópica voa simultaneamente através de duas aberturas?". Hoje em dia, nós acostumamos com este fato simplesmente aceitando de considerar partículas como ondas. Mas ainda não entendemos muito bem "Porque o mundo clássico é tão diferente do mundo quântico?", "Porque a mecânica quântica permite superposições quânticas de estados classicamente proibidas?", "Porque as leis fundamentais da mecânica quântica são invariáveis à respeito da flecha do tempo, enquanto o mundo macroscópico sempre vai do passado para a futuro?", "Como pode ser que na mecânica quântica permite efeitos sem causa como a emissão espontânea, enquanto o mundo cotidiano parece ser determinado?"

Em algum limite, a mecânica quântica deve abranger a física clássica. Más apesar do *teorema de correspondência de Ehrenfest*, esse fato é longe de ser trivial. Algumas previsões da física clássica e da física quântica são fundamentalmente diferentes e, em alguns casos, contraditórias.

¹²Simplificação para um estado puro.

¹³Para entender o significado de *compatível* devemos estabelecer uma teoria de medição mais completa incluindo o reservatório na descrição quântica.

¹⁴Alternativamente, $\hat{A} \longrightarrow \sum_k |k\rangle \langle k| \hat{A} |k\rangle \langle k|$.

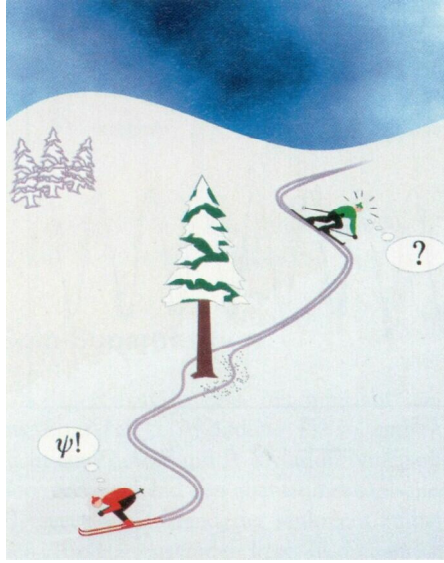


Figura 1.1: Fenda dupla.

Os estados do *gato de Schrödinger* são o epítome desse fato: Em uma versão do famoso paradoxo, uma partícula atravessa uma fenda dupla. Por trás de uma das fendas é um detector. Se ele registra uma partícula, um aparelho matando um gato está acionado. Sabemos que, na realidade quântica a partícula atravessa as duas fendas em um estado de superposição, tal que o gato deveria ser num estado de superposição também. Na mecânica quântica os gatos podem estar em uma superposição de "morto" e "vivo".

Acreditamos hoje que as respostas das perguntas acima são, de alguma maneira escondidas nos processos que decoerem os gatos de Schrödinger na transição do mundo microscópico até o mundo macroscópico. Na pesquisa moderna, isso é uma das motivações para tentar criar em laboratórios os maiores (quase macroscópicos) sistemas quânticos possíveis, colocar-lhes em estado de gato de Schrödinger e estudar a sua *decoerência*.

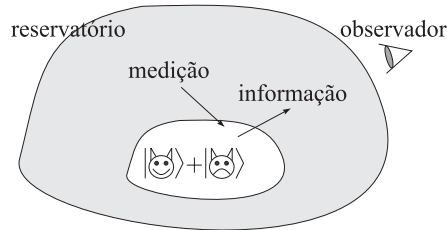


Figura 1.2: A medida de um sistema quântica pressupõe a interação do sistema com um reservatório perturbando a sua dinâmica.

1.2.9 Equação estacionária de Schrödinger

A forma geral da equação de Schrödinger em uma dimensão é

$$\hat{H}\Psi(t, x) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t, x) , \quad (1.50)$$

com $\hat{H} \equiv \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x, t)$ e $\hat{p} \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$. Se o potencial é independente do tempo, $V(x, t) = V(x)$, podemos fazer o seguinte ansatz, $\Psi(x, t) \equiv \psi(x)f(t)$. Inserindo na equação de Schrödinger, obtemos,

$$\frac{1}{\psi(x)} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \psi(x) = \frac{i\hbar}{f(t)} \frac{d}{dt} f(t) = \text{const.} \equiv E . \quad (1.51)$$

A solução da parte direita da equação é $i\hbar(\ln f - \ln f_0) = E(t - t_0)$. Portanto,

$$f(t) = f(0)e^{-iE(t-t_0)/\hbar} . \quad (1.52)$$

Obviamente, $|\Psi(x, t)|^2 = |\psi(x)|^2$.

Agora podemos ver que a equação de Schrödinger estacionária,

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) , \quad (1.53)$$

é nada mais do que uma equação de autovalores. Isso significa que a mecânica de ondas do Schrödinger é equivalente à mecânica dos matrizes do Heisenberg. Os Excs. 1.5.2.5 e 1.5.2.6 pedem primeiros cálculos de autovalores e autovetores para sistemas de dois níveis.

1.3 Formalismo abstrato da mecânica quântica

O desenvolvimento formal da mecânica quântica será o assunto dessa seção. Aprenderemos como achar um conjunto completo de observáveis caracterizando um sistema, discutiremos o papel das simetrias na mecânica quântica e mostraremos como mudar entre várias representações de um mesmo sistema.

1.3.1 Álgebra de Lie

Os operadores formam uma *álgebra de Lie* \mathcal{L}^2 . Isso significa que \mathcal{L}^2 é no mesmo tempo um *espaço vetorial* complexo e linear a respeito da adição e multiplicação escalar e um *anel não-comutativo* com produto interno escalar. Em particular, \mathcal{L}^2 é unitário, normalizado, completo e age sobre um *espaço de Hilbert* de estados quânticos e,

$$\begin{aligned} (\hat{A} + \hat{B})|\psi\rangle &= \hat{A}|\psi\rangle + \hat{B}|\psi\rangle, \\ (\alpha\hat{A})|\psi\rangle &= \alpha(\hat{A}|\psi\rangle) , \\ (\hat{A}\hat{B})|\psi\rangle &= \hat{A}(\hat{B}|\psi\rangle) . \end{aligned} \quad (1.54)$$

As propriedades do espaço Hilbert são

$$\begin{aligned} \hat{A}|\psi + \varphi\rangle &= \hat{A}|\psi\rangle + \hat{A}|\varphi\rangle , \\ \hat{A}|a\psi\rangle &= a\hat{A}|\psi\rangle . \end{aligned} \quad (1.55)$$

Para um *operador hermitiano*, $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$, temos $\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \langle\hat{A}\psi|\psi\rangle$ ou $\langle\hat{A}\rangle \equiv \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \langle\hat{A}\rangle^*$, utilizando a notação bra-ket de Dirac,

$$\langle\psi|^\dagger \equiv |\psi\rangle . \quad (1.56)$$

Existem operadores de identidade e de nulidade,

$$\hat{1}|\psi\rangle = |\psi\rangle \quad \text{e} \quad \hat{0}|\psi\rangle = 0 . \quad (1.57)$$

Definimos o *(anti-)comutador* como

$$[\hat{A}, \hat{B}]_{\mp} \equiv \hat{A}\hat{B} \pm \hat{B}\hat{A} , \quad (1.58)$$

que pode ser $\neq 0$. A soma e o produto de dois operadores hermitianos são hermitianos, porque

$$(\hat{A} + \hat{B})^{\dagger} = \hat{A}^{\dagger} + \hat{B}^{\dagger} = \hat{A} + \hat{B} \quad \text{e} \quad (\hat{A}\hat{B})^{\dagger} = \hat{B}^{\dagger}\hat{A}^{\dagger} = \hat{B}\hat{A} . \quad (1.59)$$

As seguintes relações são sempre hermitianos,

$$\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} \quad \text{e} \quad i(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) . \quad (1.60)$$

Definimos o *produto escalar* como,

$$\langle \psi | \varphi \rangle . \quad (1.61)$$

Dois estados são chamados *ortogonais*, se $\langle \psi | \varphi \rangle = 0$. A norma é escrita,

$$|\psi|^2 = \langle \psi | \psi \rangle^{1/2} , \quad (1.62)$$

o desvio é,

$$\Delta A \equiv \sqrt{\langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2} . \quad (1.63)$$

Um *operador unitário* é definido por $\hat{A}^{-1} = \hat{A}^{\dagger}$.

1.3.2 Bases completas

Se é impossível achar um conjunto de amplitudes c_n ,

$$\nexists \{c_n\} \quad \text{tal que} \quad \sum_n c_n |n\rangle = 0 , \quad (1.64)$$

as funções são chamadas de *linearmente independentes*. Um conjunto de funções linearmente independentes pode formar uma *base*. O espaço aberto por um conjunto de funções linearmente independentes se chama *espaço de Hilbert*.

Um operador \hat{A} é completamente caracterizado por seus *autovalores* e *autofunções*. Se um conjunto de autofunções $|n\rangle$ é *completa*, cada estado permitido do sistema pode ser expandido nessas autofunções

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle \quad \text{e} \quad \hat{A}|n\rangle = a_n |n\rangle . \quad (1.65)$$

Para calcular propriedades de um sistema específico, frequentemente queremos achar uma representação matricial para o operador \hat{A} . Para isso, resolvemos a equação de Schrödinger estacionária, isto é, calculamos os autovalores e *autovetores*. Quando todos os autovalores são diferentes, $a_n \neq a_m$, sabemos que os autovetores correspondentes são ortogonais, $\langle n|m\rangle = 0$,

$$\begin{aligned} \hat{A}|n\rangle &= a_n |n\rangle \quad , \quad \hat{A}|m\rangle = a_m |m\rangle \quad , \quad \forall \{n, m\} \ a_n \neq a_m \\ \implies \forall \{n, m\} \ \langle n|m\rangle &= \delta_{m,n} . \end{aligned} \quad (1.66)$$

O Exc. 1.5.3.1 pede para demonstrar isso.

Frequentemente, por exemplo, no caso de uma partícula confinada num potencial, existem autovalores discretos (para $E < 0$) simultaneamente com autovalores contínuos (para $E > 0$). Assumindo $\langle m|m'\rangle = \delta_{m,m'}$, $\langle m|\mathbf{k}\rangle = 0$ e $\langle \mathbf{k}|\mathbf{k}'\rangle = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$, com uma base completa,

$$\sum_m |m\rangle \langle m| + \int d^3k |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}| = \hat{1} , \quad (1.67)$$

um vetor arbitrário pode ser expandido numa base ortogonal,

$$|\psi\rangle = \sum_m |m\rangle \langle m|\psi\rangle + \int d^3k |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}|\psi\rangle . \quad (1.68)$$

Isso também vale para observáveis,

$$\hat{A} = \sum_{m,n} |m\rangle \langle m|\hat{A}|n\rangle \langle n| + \int d^3k d^3l |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}|\hat{A}|\mathbf{l}\rangle \langle \mathbf{l}| , \quad (1.69)$$

e funções de observáveis,

$$f(\hat{A}) = \sum_{m,n} |m\rangle f(\langle m|\hat{A}|n\rangle) \langle n| + \int d^3k d^3l |\mathbf{k}\rangle f(\langle \mathbf{k}|\hat{A}|\mathbf{l}\rangle) \langle \mathbf{l}| . \quad (1.70)$$

1.3.3 Degenerescência

Os autovetores formam uma base natural para o espaço Hilbert. No entanto, um problema surge em caso de *degenerescência*, isto é, quando alguns autovalores são iguais, $a_n = a_m$. Nesse caso os autovetores que correspondem aos autovalores degenerados não são completamente definidos, e temos que *construir* uma base verificando que todos autovetores construídos são ortogonais. Para isso, existe o método de *ortogonalização de Schmidt*, que funciona assim: Supomos que já resolvemos a equação de autovalores e que encontramos um autovalor degenerado, $\hat{A}|a_k\rangle = a|a_k\rangle$ para cada $k = 1, \dots, g_k$, onde g_k é o grau da degenerescência. Também achamos uma base completa de autovalores $|a_m\rangle$, mas que não é ortogonal, isto é, $\langle a_n|a_m\rangle \neq 0$ para todos os n, m . A tarefa consiste em construir outra base $|b_m\rangle$ satisfazendo $\langle b_n|b_m\rangle = \delta_{n,m}$.

O primeiro vetor da base ortogonal pode ser escolhido livremente, p.ex.

$$|b_1\rangle \equiv |a_1\rangle . \quad (1.71)$$

Como a base $\{|a_k\rangle\}$ é suposta completa, o segundo vetor é necessariamente uma combinação linear dos vetores $|a_k\rangle$, isto é, $|b_2\rangle = |a_2\rangle + \lambda|b_1\rangle$. Com a condição $\langle b_1|b_2\rangle = 0 = \langle b_1|a_2\rangle + \lambda\langle b_1|b_1\rangle$ podemos determinar o λ , e obtemos para o segundo vetor

$$|b_2\rangle \equiv |a_2\rangle - |b_1\rangle \frac{\langle b_1|a_2\rangle}{\langle b_1|b_1\rangle} . \quad (1.72)$$

Do mesmo jeito podemos, calcular para um terceiro vetor, $|b_3\rangle = |a_3\rangle + \mu|b_1\rangle + \nu|b_2\rangle$, as condições $\langle b_1|b_3\rangle = 0 = \langle b_1|a_3\rangle + \mu\langle b_1|b_1\rangle$ e $\langle b_2|b_3\rangle = 0 = \langle b_2|a_3\rangle + \nu\langle b_2|b_2\rangle$ e obter

$$|b_3\rangle \equiv |a_3\rangle - |b_1\rangle \frac{\langle b_1|a_3\rangle}{\langle b_1|b_1\rangle} - |b_2\rangle \frac{\langle b_2|a_3\rangle}{\langle b_2|b_2\rangle} . \quad (1.73)$$

Uma maneira geral de escrever é,

$$|b_k\rangle \equiv \left(1 - \frac{|b_1\rangle \langle b_1|}{\langle b_1|b_1\rangle} - \frac{|b_2\rangle \langle b_2|}{\langle b_2|b_2\rangle} - \dots \right) |a_k\rangle . \quad (1.74)$$

No Exc. 1.5.3.2 praticamos a ortogonalização de um conjunto de três vetores linearmente independentes mas não ortogonais, e no 1.5.3.3 achamos uma base ortogonal para um sistema de três níveis parcialmente degenerado.

1.3.4 Bases como operadores unitários

Uma maneira de formular o problema de autovalores é a seguinte: Seja $|n\rangle$ uma base ortonormal com os autovalores respectivos a_n de um operador \hat{A} :

$$\hat{A}|n\rangle = a_n|n\rangle \quad \text{com} \quad \langle n|m\rangle = \delta_{mn} . \quad (1.75)$$

Construímos as matrizes,

$$U \equiv (|1\rangle \quad |2\rangle \quad \dots) \quad \text{e} \quad \hat{E} \equiv \begin{pmatrix} a_1 & 0 & \dots \\ 0 & a_2 & \\ \vdots & & \ddots \end{pmatrix} . \quad (1.76)$$

Com a definição de U temos,

$$U^\dagger = \begin{pmatrix} \langle 1| \\ \langle 2| \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad U^\dagger U = \begin{pmatrix} \langle 1|1\rangle & \langle 1|2\rangle & \dots \\ \langle 2|1\rangle & \langle 2|2\rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} = \hat{1} . \quad (1.77)$$

Portanto,

$$\begin{aligned} U^\dagger U = \hat{1} &\implies U^\dagger U U^{-1} = \hat{1} U^{-1} \implies U^\dagger = U^{-1} \\ U^\dagger U = \hat{1} &\implies U U^\dagger U U^{-1} = U \hat{1} U^{-1} \implies U U^\dagger = \hat{1} . \end{aligned} \quad (1.78)$$

Também vale,

$$\hat{A}|n\rangle = \hat{E}|n\rangle \quad \text{e} \quad \hat{A}U = U\hat{E} . \quad (1.79)$$

Isto é, conhecendo a matriz unitária (ou de *transformação*) U , podemos resolver o problema dos autovalores simplesmente por $\hat{E} = U^{-1}\hat{A}U$.

Note, que isso não vale para uma base não ortonormal. Nesse caso, precisamos fazer uma ortogonalização de Schmidt e utilizar a condição $\det \hat{U} = 1$. Usamos a técnica detalhada nesta seção para resolver os Excs. 1.5.3.4 e 1.5.3.5.

1.3.5 Sistema completa de operadores comutandos

Mesmo quando um sistema é simples, podemos fazer vários tipos de perguntas (medidas). Considerando, por exemplo, uma partícula voando livremente no espaço, podemos procurar a posição ou a velocidade dela. Seja a o resultado de uma medida da observável \hat{A} , isto é, $a = \langle \psi_a | \hat{A} | \psi_a \rangle$. Devido à medida sabemos que o sistema está no estado $|\psi_a\rangle$. Imediatamente depois dessa primeira medida, fazemos uma outra medida de uma *outra* observável \hat{B} dando $\langle \psi_a | \hat{B} | \psi_a \rangle$. O resultado desta medida só pode dar um autoestado $b = \langle \psi_a | \hat{B} | \psi_a \rangle$, se os comutadores comutam, $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$. Ou seja, *se dois operadores \hat{A} e \hat{B} comutam e se $|\psi\rangle$ é um autovetor de \hat{A} , então $\hat{B}|\psi\rangle$ também é um autovetor de \hat{A} com o mesmo autovalor:*

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}] = 0 \quad , \quad a = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \\ \implies \hat{A}(\hat{B}|\psi\rangle) = a(\hat{B}|\psi\rangle) \quad \text{e} \quad \langle \psi | \hat{B} | \psi \rangle \in \mathbb{R} . \end{aligned} \quad (1.80)$$

Além disso, observamos que, se dois operadores comutam, a base ortonormal construída para um dos operadores também é ortonormal para o outro. Ou seja, *se dois operadores \hat{A} e \hat{B}*

comutam e se $|\psi_1\rangle$ e $|\psi_2\rangle$ são dois autovetores de \hat{A} com diferentes autovalores, o elemento de matriz $\langle\psi_1|\hat{B}|\psi_2\rangle$ é igual a zero:

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}] &= 0 \quad , \quad a_k = \langle\psi_k|\hat{A}|\psi_k\rangle \quad \text{para } k = 1, 2 \\ \implies \langle\psi_1|\hat{B}|\psi_2\rangle &= 0 . \end{aligned} \quad (1.81)$$

Finalmente afirmamos que, se dois operadores \hat{A} e \hat{B} comutam, podemos construir uma base ortonormal $\{|\psi_{a,b}\rangle\}$ com autovetores comuns a \hat{A} e \hat{B} :

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}] &= 0 \\ \implies \exists \{|\psi_{a,b}\rangle\} \quad \text{tal que} \quad \hat{A}|\psi_{a,b}\rangle &= a|\psi_{a,b}\rangle \quad \text{e} \quad \hat{B}|\psi_{a,b}\rangle = b|\psi_{a,b}\rangle . \end{aligned} \quad (1.82)$$

As demonstrações das afirmações (1.80) to (1.82) são feitas no Exc. 1.5.3.6.

A fato que operadores comutandos têm um sistema comum de autovetores autorizando autovalores afiadados pode ser utilizado para a construção e caracterização de um estado.

Exemplo 3 (Medição do momento em direções ortogonais): Por exemplo, as soluções óbvias das equações de autovalores,

$$\hat{p}_x|\psi_{p_x}\rangle = \frac{\hbar}{i}\nabla|\psi_{p_x}\rangle = p_x|\psi_{p_x}\rangle \quad \text{e} \quad \hat{p}_y|\psi_{p_y}\rangle = p_y|\psi_{p_y}\rangle$$

são as ondas planas $e^{ip_x x/\hbar}$ e $e^{ip_y y/\hbar}$. Portanto, o estado total da partícula pode ser descrito por

$$|\psi_{p_x, p_y, p_z}\rangle = |\psi_{p_x}\rangle|\psi_{p_y}\rangle = e^{(i/\hbar)(p_x x + p_y y)} f(z) .$$

No entanto, essas autofunções são infinitivamente degeneradas, pois o momento linear na direção z não está especificado. O terceiro operador $\hat{p}_z|\psi\rangle = p_z|\psi\rangle$ comuta com os outros,

$$[\hat{p}_k, \hat{p}_m] = \delta_{k,m} .$$

Portanto,

$$|\psi_{p_x, p_y, p_z}\rangle = e^{(i/\hbar)(p_x x + p_y y + p_z z)} ,$$

é um estado possível do sistema.

Por outro lado, se nós escolhermos $\hat{p}_z^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ como terceiro operador, dando autovalores p_z^2 , o estado teria sido

$$|\psi_{p_x, p_y, p_z^2}\rangle = e^{(i/\hbar)(p_x x + p_y y)} \cos \frac{p_z z}{\hbar} \quad \text{ou} \quad |\psi_{p_x, p_y, p_z^2}\rangle = e^{(i/\hbar)(p_x x + p_y y)} \sin \frac{p_z z}{\hbar} . \quad (1.83)$$

Portanto, existem duas soluções com os mesmos autovalores, p_x, p_y, p_z^2 . Para levantar essa degenerescência, precisamos introduzir mais uma observável. Essa observável pode ser, por exemplo, a **paridade** \hat{P} , isto é, o comportamento da função de onda sobre espelhamento $z \rightarrow -z$ no plano $x-y$. O fato, que os CCOC p_x, p_y, p_z de um lado, e p_x, p_y, p_z^2, \hat{P} do outro lado são equivalentes mostra, que o número necessário de observáveis para um CCOC depende da escolha judiciosa deles.

Também, o número necessário para um **conjunto completo de operadores comutandos** (CCOC) depende do número de **graus de liberdade** da simetria do sistema. No caso da partícula livre em uma dimensão basta considerar uma observável só, por exemplo \hat{X} ou \hat{P} . Em três dimensões, já precisamos pelo menos três observáveis comutandos. No Exc. 1.5.3.7 tentamos achar um CCOC para uma matriz com autovalores parcialmente degenerados.

1.3.6 Relação de incerteza

Já aprendemos que observáveis que não comutam não podem ser medidas com precisão arbitrária. Esse princípio pode ser quantificado da seguinte maneira: Sejam \hat{A} e \hat{B} duas observáveis. Então,

$$\Delta\hat{A}\Delta\hat{B} \geq \frac{1}{2}|\langle[\hat{A}, \hat{B}]\rangle|. \quad (1.84)$$

Isso é a famosa *relação de incerteza* de Heisenberg. Por exemplo, $[\hat{p}, \hat{x}] = -i\hbar$, e portanto $\Delta p \Delta x \geq \hbar/2$. Veremos mais tarde (vide Sec. 3.2.1) que $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z$ tal que $\Delta l_x \Delta l_y \geq \hbar\langle l_z \rangle/2$. Mais difícil mostrar, pois o tempo não tem operador simples, é $\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$. No Exc. 1.5.3.8 provamos a *inequidade de Schwartz*, e no Exc. 1.5.3.9 pedimos uma derivação formal do princípio da incerteza de Heisenberg.

1.3.7 Simetrias na mecânica quântica

Já vimos na Sec. 1.3.4 que, além das observáveis, existe uma outra categoria de operadores que não corresponde à grandezas físicas mensuráveis, mas é muito útil no formalismo quântico. Esses são os operadores de *transformação unitária*. Nesta seção conheceremos alguns exemplos interessantes.

1.3.7.1 Operador de translação temporal

A evolução temporal de um sistema é descrito pela equação de Schrödinger cuja solução formal pode ser pronunciada da maneira seguinte,

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\hat{H}t/\hbar}|\psi(0)\rangle. \quad (1.85)$$

Com isso podemos definir um operador de translação temporal,

$$U_S(\tau) \equiv e^{-i\hat{H}\tau/\hbar} \quad \text{tal que} \quad U_S(\tau)|\psi(t)\rangle = |\psi(t+\tau)\rangle. \quad (1.86)$$

Discutiremos a evolução temporal de maneira mais extensiva na Sec. 1.4.

1.3.7.2 Operador de translação espacial

Antes de discutir o *operador de translação* precisamos derivar a seguinte regra de cálculo com comutadores, o que será feito no Exc. 1.5.3.10:

$$e^{\hat{A}}\hat{B}e^{-\hat{A}} = \hat{B} + [\hat{A}, \hat{B}] + \frac{1}{2!}[\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] + \dots. \quad (1.87)$$

Agora aplicamos essa formula para os dois operadores \hat{P} e \hat{R} relacionados pela regra de comutação,

$$[\hat{P}, \hat{R}] = -i\hbar. \quad (1.88)$$

Obtemos

$$e^{(i/\hbar)a\hat{P}}\hat{R}e^{(-i/\hbar)a\hat{P}} = \hat{R} + [(i/\hbar)a\hat{P}, \hat{R}] + \frac{1}{2!}[(i/\hbar)a\hat{P}, a] + \dots = \hat{R} + a. \quad (1.89)$$

Isto é, o operador $U_{tr}(a) \equiv e^{(-i/\hbar)a\hat{P}}$ faz uma translação espacial do operador de posição. O operador é unitário,

$$U_{tr}(a)^{-1} = U_{tr}(a)^\dagger, \quad (1.90)$$

e forma um grupo desde que $U_{tr}(a)U_{tr}(b) = U_{tr}(a+b)$. Resumindo o impacto do operador de translação sobre os operadores do espaço,

$$\boxed{U_{tr}^\dagger(a)\hat{R}U_{tr}(a) = \hat{R} + a \quad , \quad U_{tr}^\dagger(a)\hat{P}U_{tr}(a) = \hat{P}} \quad , \quad (1.91)$$

onde a segunda relação é óbvia.

Para demonstrar como ele age num estado, vamos calcular,

$$\hat{R}e^{(-i/\hbar)a\hat{P}}|r\rangle = e^{(-i/\hbar)a\hat{P}}(\hat{R} + a)|r\rangle = (r + a)e^{(-i/\hbar)a\hat{P}}|r\rangle . \quad (1.92)$$

Portanto,

$$\boxed{U_{tr}(a)|r\rangle = e^{(-i/\hbar)a\hat{P}}|r\rangle = |r + a\rangle} . \quad (1.93)$$

Finalmente, comparando a expansão do operador de translação

$$e^{(-i/\hbar)a\hat{P}}|r\rangle = \left(1 - \frac{i}{\hbar}a\hat{P} - \frac{1}{\hbar^2}\frac{(a\hat{P})^2}{2!} + ..\right)|r\rangle , \quad (1.94)$$

com a expansão de Taylor do estado translado,

$$|r + a\rangle = \left(1 + a\frac{d}{dr} + \frac{a^2}{2!}\frac{d^2}{dr^2} + ..\right)|r\rangle . \quad (1.95)$$

obtemos

$$\hat{P}|r\rangle = -\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dr}|r\rangle . \quad (1.96)$$

1.3.7.3 Operador de rotação

Calculamos,

$$e^{\vec{\alpha} \times \mathbf{r}} = \sum_n \frac{(\vec{\alpha} \times)^n}{n!} \mathbf{r} = \mathbf{r} + \vec{\alpha} \times \mathbf{r} + \frac{1}{2}\vec{\alpha} \times (\vec{\alpha} \times \mathbf{r}) + .. \quad (1.97)$$

$$= \hat{\mathbf{e}}_\alpha (\hat{\mathbf{e}}_\alpha \cdot \mathbf{r}) + \hat{\mathbf{e}}_\alpha \times \mathbf{r} \sin \alpha - \hat{\mathbf{e}}_\alpha \times (\hat{\mathbf{e}}_\alpha \times \mathbf{r}) \cos \alpha , \quad (1.98)$$

como pode ser mostrado no Exc. 1.5.3.11. Definimos o operador de rotação por,

$$\boxed{U_{rt}^\dagger(\vec{\alpha})\hat{\mathbf{R}}U_{rt}(\vec{\alpha}) = e^{\vec{\alpha} \times} \quad , \quad U_{rt}(\vec{\alpha})|\mathbf{r}\rangle = |e^{\vec{\alpha} \times} \mathbf{r}\rangle} . \quad (1.99)$$

Para derivar a forma explicita do operador de rotação, consideramos duas rotações em torno do mesmo eixo $\vec{\alpha} = \lambda_1 \hat{\mathbf{e}}_\alpha + \lambda_2 \hat{\mathbf{e}}_\alpha$, tal que

$$U_{rt}(\lambda_1 \hat{\mathbf{e}}_\alpha)U_{rt}(\lambda_2 \hat{\mathbf{e}}_\alpha) = U_{rt}(\lambda_1 \hat{\mathbf{e}}_\alpha + \lambda_2 \hat{\mathbf{e}}_\alpha) . \quad (1.100)$$

Calculando a derivada desta equação por λ_1 e colocando depois $\lambda_1 = 0$, temos,

$$\begin{aligned} \frac{dU_{rt}(\lambda_1 \hat{\mathbf{e}}_\alpha)}{d\lambda_1} \Big|_{\lambda_1=0} U_{rt}(\lambda_2 \hat{\mathbf{e}}_\alpha) &= \frac{dU_{rt}(\lambda_1 \hat{\mathbf{e}}_\alpha + \lambda_2 \hat{\mathbf{e}}_\alpha)}{d(\lambda_1 + \lambda_2)} \Big|_{\lambda_1=0} \frac{d(\lambda_1 + \lambda_2)}{d\lambda_1} \Big|_{\lambda_1=0} \\ \Rightarrow \frac{d\lambda_1 \hat{\mathbf{e}}_\alpha}{d\lambda_1} \Big|_{\lambda_1=0} \cdot \nabla_{\vec{\beta}} U_{rt}(\vec{\beta}) \Big|_{\lambda_1=0} &= \frac{dU_{rt}(\lambda_2 \hat{\mathbf{e}}_\alpha)}{d\lambda_2} \\ \Rightarrow \hat{\mathbf{e}}_\alpha \cdot \frac{\mathbf{L}}{i\hbar} &= \frac{dU_{rt}(\lambda_2 \hat{\mathbf{e}}_\alpha)}{d\lambda_2} , \end{aligned} \quad (1.101)$$

onde definimos o operador do momento angular $\hat{\mathbf{L}} \equiv i\hbar \nabla_{\vec{\beta}} U_{rt}(\vec{\beta}) \Big|_{\lambda_1=0}$. A solução da última equação é,

$$\boxed{U_{rt}(\vec{\alpha}) = e^{(-i/\hbar)\mathbf{L}\cdot\vec{\alpha}}} . \quad (1.102)$$

A forma explícita de \mathbf{L} segue à partir da sua aplicação num estado $|\mathbf{r}\rangle$. Comparando a expansão do operador (1.102),

$$U_{rt}(\alpha)|\mathbf{r}\rangle = \left(1 - \frac{i}{\hbar}\mathbf{L} \cdot \vec{\alpha} + \dots\right) |\mathbf{r}\rangle \quad (1.103)$$

com a expansão de Taylor do estado

$$|e^{\vec{\alpha} \times \mathbf{r}}\rangle = |\mathbf{r} + \vec{\alpha} \times \mathbf{r} + \dots\rangle = |\mathbf{r}\rangle + (\vec{\alpha} \times \mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{r}} |\mathbf{r}\rangle + \dots , \quad (1.104)$$

achamos

$$\hat{\mathbf{L}}|\mathbf{r}\rangle = -\frac{\hbar}{i}\mathbf{r} \times \nabla_{\mathbf{r}}|\mathbf{r}\rangle = \hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{P}|\mathbf{r}\rangle = -\mathbf{P} \times \hat{\mathbf{r}}|\mathbf{r}\rangle , \quad (1.105)$$

isto é,

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{R}} \times \hat{\mathbf{P}} = \hat{\mathbf{P}} \times \hat{\mathbf{R}} . \quad (1.106)$$

Portanto, a observável $\hat{\mathbf{L}}$ é o *momento angular orbital* da partícula produzindo as rotações.

1.3.7.4 Transformação de Galilei

A transformação de Galilei é definida por,

$$T_{\mathbf{v}}\mathbf{r} = \mathbf{r} + \mathbf{v}t \quad \text{e} \quad T_{\mathbf{v}}\mathbf{p} = \mathbf{p} + m\mathbf{v} . \quad (1.107)$$

Vale $T_{\mathbf{v}_1}T_{\mathbf{v}_2} = T_{\mathbf{v}_1+\mathbf{v}_2}$. Procuramos o operador desta transformação à partir das suas ações sobre estados de posição e de momento. Para a posição temos,

$$U_G(\mathbf{v})|\mathbf{r}\rangle = e^{i\varphi(\mathbf{r})}|\mathbf{r} + \mathbf{v}t\rangle = e^{i\varphi(\mathbf{r})}e^{(-i/\hbar)\hat{\mathbf{P}}\cdot\mathbf{v}t}|\mathbf{r}\rangle = e^{(-i/\hbar)\hat{\mathbf{P}}\cdot\mathbf{v}t}e^{i\varphi(\hat{\mathbf{R}})}|\mathbf{r}\rangle . \quad (1.108)$$

O fator de fase $e^{i\varphi(\mathbf{r})}$ é necessário para poder descrever simultaneamente o impacto sobre o momento,

$$U_G(\mathbf{v})|\mathbf{p}\rangle = U_G(\mathbf{v})e^{(-i/\hbar)\hat{\mathbf{R}}\cdot\mathbf{v}m}|\mathbf{p} + m\mathbf{v}\rangle = e^{(-i/\hbar)\hat{\mathbf{P}}\cdot\mathbf{v}t}e^{i\varphi(\hat{\mathbf{R}})}e^{(-i/\hbar)\hat{\mathbf{R}}\cdot\mathbf{v}m}|\mathbf{p} + m\mathbf{v}\rangle . \quad (1.109)$$

Para este estado pertencer ao autovalor $\mathbf{p} + m\mathbf{v}$, os prefatores não devem depender de $\hat{\mathbf{R}}$, tal que,

$$\varphi(\hat{\mathbf{R}}) = \frac{1}{\hbar}\hat{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{v}m . \quad (1.110)$$

Inserindo na Eq. (1.108) obtemos,

$$\boxed{U_G(\mathbf{v}) = e^{(-i/\hbar)\hat{\mathbf{P}}\cdot\mathbf{v}t}e^{(i/\hbar)\hat{\mathbf{R}}\cdot\mathbf{v}} = e^{(-i/\hbar)\mathbf{v}\cdot\mathbf{G}}} . \quad (1.111)$$

Com o comutador de $\hat{\mathbf{P}}$ e $\hat{\mathbf{R}}$ derivamos,

$$[\mathbf{G} \cdot \mathbf{a}, \mathbf{G} \cdot \mathbf{b}] = 0 , \quad (1.112)$$

e com isso,

$$U_G(\mathbf{v}_1)U_G(\mathbf{v}_2) = U_G(\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2) . \quad (1.113)$$

A observável $i\hbar\nabla_{\mathbf{v}}U_G(\mathbf{v})|_{\mathbf{v}=0} = \mathbf{G} = \hat{\mathbf{P}}t = \hat{\mathbf{R}}m$ define (para $t = 0$) o operador de posição através da transformação de Galilei.

1.3.7.5 Teorema de Noether

As leis fundamentais da física frequentemente são expressas como simetrias. O conhecimento das simetrias permite a caracterização de um sistema e do seu comportamento sem a necessidade de conhecer os seus detalhes. Muitas vezes podemos deduzir a equação diferencial do movimento à partir das simetrias. As simetrias fundamentais definem as leis fundamentais da física. Seguindo o *teorema de Noether* cada simetria corresponde a uma grandeza conservada, isto é, invariável para todos os tempos. Ou seja, a invariância de um sistema para transformação de simetria representa uma *lei de conservação*. Por exemplo, a homogeneidade do espaço corresponde a conservação do momento linear.

Uma *transformação de simetria* é definida por

$$|\psi\rangle \longrightarrow U|\psi\rangle \quad \text{e} \quad \hat{Q} \longrightarrow U\hat{Q}U^\dagger. \quad (1.114)$$

Portanto, para achar uma lei de conservação, isto é, uma observável invariável (também chamada de *constante do movimento*) devemos verificar que a observável e as funções de onda transformadas satisfazem simultaneamente as mesmas equações fundamentais (isto é, a equação de Schrödinger ou a equação de Heisenberg) como a observável e as funções de onda originais. Por exemplo, se a função de onda $|\psi\rangle$ satisfaz a equação de Schrödinger, a função de onda $U|\psi\rangle$ deve fazer isso também,

$$\hat{H}U|\psi\rangle \stackrel{!}{=} i\hbar \frac{d}{dt}U|\psi\rangle = i\hbar \frac{dU}{dt}|\psi\rangle + i\hbar U \frac{d}{dt}|\psi\rangle = i\hbar \frac{dU}{dt}|\psi\rangle + U\hat{H}|\psi\rangle. \quad (1.115)$$

Por consequência, obtemos a relação,

$$[\hat{H}, U] = i\hbar \dot{U}. \quad (1.116)$$

Exemplo 4 (*Observáveis conservadas*): Um operador \hat{B} que comuta com o hamiltoniano não depende explicitamente de tempo,

$$i\hbar \frac{d}{dt}\langle \hat{B} \rangle = \langle [\hat{B}, \hat{H}] \rangle. \quad (1.117)$$

isto é, ele é *conservado*. Para ver isso fazemos o seguinte cálculo,

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt}\langle \psi | \hat{B} | \psi \rangle &= i\hbar \langle \dot{\psi} | \hat{B} | \psi \rangle + i\hbar \langle \psi | \dot{\hat{B}} | \psi \rangle + i\hbar \langle \psi | \hat{B} | \dot{\psi} \rangle \\ &= \langle \dot{\psi} | \hat{H}^\dagger \hat{B} | \psi \rangle + 0 + \langle \psi | \hat{B} | \hat{H} \psi \rangle = \langle \psi | [\hat{B}, \hat{H}] | \psi \rangle. \end{aligned} \quad (1.118)$$

1.3.7.6 Leis de conservação

- A *homogeneidade temporal* significa invariância à respeito de uma translação no tempo, isto é, à respeito da transformação unitária temporal

$$U(\tau) \equiv |\psi(\tau)\rangle \langle \psi(0)| = e^{(i/\hbar)\hat{E}\tau}. \quad (1.119)$$

Como $\frac{d}{dt}e^{(i/\hbar)\hat{E}\tau} = 0$, isso significa $[e^{(i/\hbar)\hat{E}\tau}, \hat{H}] = 0$, o que implica a conservação de energia $[\hat{E}, \hat{H}] = 0$. Isso será verificado no Exc. 1.5.3.12.

Exemplo 5 (*Homogeneidade do tempo*): Imaginamos a seguinte experiência mental ou *Gedankenexperiment*: Consideramos dois corpos atraentes que se afastam um do outro até chegar no perihelo. Neste momento, antes que os corpos se aproximam de volta, mudamos as leis, por exemplo, modificando a força da atração. Quando os corpos chegam no ponto inicial a energia total não é nula. Por isso, a conservação da energia indica que as leis são invariáveis.

- *Homogeneidade do espaço* significa invariância para translação espacial, isto é, á respeito da transformação unitária translacional

$$U(\mathbf{a}) \equiv |\mathbf{r} + \mathbf{a}\rangle\langle\mathbf{r}| = e^{(-i/\hbar)\mathbf{p}\cdot\mathbf{a}}. \quad (1.120)$$

Isso é equivalente á conservação de momento $[\hat{\mathbf{p}}, \hat{H}] = 0$.

Exemplo 6 (*Homogeneidade do espaço*): O teorema de Ehrenfest diz que $[\hat{\mathbf{p}}, H] = -i\hbar \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}}$. Portanto, o comutador não é nulo quando tem um potencial, $\hat{H} = \hat{\mathbf{p}}^2/2m + V(\hat{\mathbf{r}})$. Isso é obvio, pois o potencial introduz uma inomogeneidade de energia para uma partícula interagindo com o potencial. No entanto, isso não significa que o espaço mesmo é inomogêneo, pois para verificar a invariância translacional do espaço devemos deslocar o sistema inteiro, isto é, a partícula junto com o potencial. Por exemplo, se o potencial é gerado por uma outra partícula devemos considerar o hamiltoniano $\hat{H} = \hat{\mathbf{p}}_1^2/2m_1 + \hat{\mathbf{p}}_2^2/2m_2 + V(\hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2)$.

- *Isotropia espacial* significa invariância para rotação, isto é, á respeito da transformação unitária rotacional

$$U(\phi) \equiv e^{(-i/\hbar)\hat{\mathbf{L}}\phi}. \quad (1.121)$$

Isso é equivalente á conservação do momento angular $[\hat{\mathbf{L}}, \hat{H}] = 0$.

Exemplo 7 (*Isotropia do espaço*): Imaginamos agora que as forcas de atração de dois corpos não são iguais. Isto é, contrario a terceira lei de Newton o corpo A atrai o corpo B mais do que o corpo B atrai o corpo A. Nesse caso depois de um tempo os dois corpos têm momentos diferentes.

- O *Galilei boost* demanda invariância de Galilei á respeito da transformação $|\mathbf{r} + \mathbf{v}t, \mathbf{p} + m\mathbf{v}\rangle\langle\mathbf{r}, \mathbf{p}|$, isto é, a independência da velocidade \mathbf{v} do sistema inercial.

Além das transformações de simetrias continuas existem transformações discretas. As simetrias discretas são importantes na física das partículas elementares.

- A *conservação da paridade* significa invariância á reflexão espacial: $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$.

A transformação de paridade é definida pelo espalhamento da função de onda num ponto do espaço, por exemplo $x = 0$,

$$\hat{P}|\psi(x)\rangle \equiv |\psi(-x)\rangle. \quad (1.122)$$

com

$$\hat{P}^2 = \hat{P}. \quad (1.123)$$

Falamos de paridade *par*, quando $\hat{P}|\psi(x)\rangle = |\psi(x)\rangle$ e de paridade *ímpar*, quando $\hat{P}|\psi(x)\rangle = -|\psi(x)\rangle$. Vide 1.5.3.13.

- A *conservação da carga* significa invariância á respeito das transformações de calibre.
- O *reverso do tempo*, $t \rightarrow -t$ significa invariância á respeito da seta temporal.

As transformações podem ser combinadas. Por exemplo, achamos hoje em dia que todas leis são invariáveis a respeito da transformação CPT, isto é, a combinação de *conjugação da carga*, *inversão da paridade* e *transformação θ* .

1.3.8 Representações

1.3.8.1 Representação espacial

O espaço de Hilbert pode ser discreto ou contínuo como no caso do momento de uma partícula livre. Neste caso, os autovalores são distribuídos continuamente, pois a equação

$$-i\hbar\nabla_r\psi(\mathbf{r}) = \mathbf{p}\psi(\mathbf{r}) , \quad (1.124)$$

tem soluções para cada valor de E . As autofunções são $\psi(\mathbf{r}) = ae^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}$. A Eq. (1.124) claramente tem a forma de uma equação de autovalores para a qual já introduzimos o formalismo matricial de Heisenberg. A pergunta agora é, como estas descrições se combinam.

Observáveis que não comutam correspondem á expansões em diferentes bases e geram representações alternativas. Por exemplo, podemos representar a mecânica quântica em *espaço de posição* ou em *espaço de momento linear*. Se $|\mathbf{r}\rangle$ é uma base do espaço de estados da partícula,

$$\hat{\mathbf{R}}|\mathbf{r}\rangle = \mathbf{r}|\mathbf{r}\rangle \quad , \quad \langle\mathbf{r}'|\mathbf{r}\rangle = \delta^3(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \quad , \quad \int_{\mathbb{R}^3} |\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|d^3r = \mathbf{1} , \quad (1.125)$$

podemos expandir um vetor de estado numa base de posição como

$$|\psi(t)\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} |\mathbf{r}\rangle\psi(t, \mathbf{r})d^3r . \quad (1.126)$$

As grandezas $\langle\mathbf{r}|\psi(t)\rangle = \psi(t, \mathbf{r})$ são as funções de onda de Schrödinger. Também podemos dizer que as funções de onda são as coordenadas do estado na base particular $|\mathbf{r}\rangle$. Por consequência

$$\langle\mathbf{r}|\hat{\mathbf{R}}|\mathbf{r}'\rangle = \mathbf{r}\delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (1.127)$$

$$\langle\mathbf{r}|f(\hat{\mathbf{R}})|\mathbf{r}'\rangle = f(\mathbf{r})\delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') . \quad (1.128)$$

Também vale

$$\langle\mathbf{r}|\hat{A}|\psi(t)\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} A(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\psi(t, \mathbf{r}')d^3r' , \quad (1.129)$$

onde a grandeza $A(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \langle\mathbf{r}|\hat{A}|\mathbf{r}'\rangle$ e chamada *kernel* do operador. A transição à partir da mecânica abstrata de Heisenberg até a mecânica de ondas de Schrödinger é feito pelas substituições $|\psi(t)\rangle \rightarrow \psi(t, \mathbf{r})$ e $\hat{A} \rightarrow A(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$.

1.3.8.2 Representação de momento

A relação de incerteza é simétrica em \hat{r} e \hat{p} . Nada nós impede escolher como base

$$\hat{\mathbf{P}}|\mathbf{p}\rangle = \mathbf{p}|\mathbf{p}\rangle \quad , \quad \langle\mathbf{p}'|\mathbf{p}\rangle = \delta^3(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \quad , \quad \int_{P^3} |\mathbf{p}\rangle\langle\mathbf{p}|d^3p = \mathbf{1} , \quad (1.130)$$

com as funções de onda

$$|\psi(t)\rangle = \int_{R^3} |\mathbf{p}\rangle\varphi(\mathbf{p}, t)d^3p , \quad (1.131)$$

onde $\langle\mathbf{p}|\psi(t)\rangle = \varphi(t, \mathbf{p})$. As formulas são análogas á representação espacial. Em particular na representação de momento o operador de posição é $\mathbf{r} = i\hbar\nabla_{\mathbf{p}}$.

As representações seguem uma da outra por transformação de by Fourier. Desde $-i\hbar\nabla_{\mathbf{r}}\langle\mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle = \mathbf{p}\langle\mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle$, sabemos

$$\boxed{\langle\mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle = \frac{1}{h^{3/2}} \exp(\frac{i}{\hbar}\mathbf{r} \cdot \mathbf{p})}, \quad (1.132)$$

onde o prefator $\hbar^{-3/2}$ é introduzido para tomar conta das unidades dos estados ¹⁵. ψ e φ são representações diferentes do mesmo estado quântico relacionadas por

$$\begin{aligned} \langle\mathbf{r}|\psi(t)\rangle &= \int_{\mathbb{R}^3} \langle\mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle \langle\mathbf{p}|\psi(t)\rangle d^3p = \frac{1}{h^{3/2}} \int_{\mathbb{R}^3} e^{i\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}/\hbar} \varphi(\mathbf{p}, t) d^3p = \psi(\mathbf{r}, t) \\ \langle\mathbf{p}|\psi(t)\rangle &= \int_{\mathbb{R}^3} \langle\mathbf{p}|\mathbf{r}\rangle \langle\mathbf{r}|\psi(t)\rangle d^3r = \frac{1}{h^{3/2}} \int_{\mathbb{R}^3} e^{-i\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}/\hbar} \psi(\mathbf{r}, t) d^3r = \varphi(\mathbf{p}, t). \end{aligned} \quad (1.133)$$

Ou usando o vetor de onda $\hbar\mathbf{k} = \mathbf{p}$,

$$\psi(\mathbf{r}) = \int_{\mathbb{R}^3} e^{i\mathbf{r}\cdot\mathbf{k}} \tilde{\varphi}(\mathbf{k}) d^3k \quad \text{e} \quad \tilde{\varphi}(\mathbf{k}) = \int_{\mathbb{R}^3} e^{-i\mathbf{r}\cdot\mathbf{k}} \psi(\mathbf{r}) d^3r, \quad (1.134)$$

definindo a função $\tilde{\varphi}(\mathbf{k}) \equiv \hbar^{3/2}\varphi(\mathbf{p})$. Aplicando a transformação de Fourier sobre funções de operadores podemos calcular,

$$\begin{aligned} \langle\mathbf{r}|G(\hat{\mathbf{P}})|\mathbf{r}'\rangle &= \int d^3p \langle\mathbf{r}|G(\hat{\mathbf{P}})|\mathbf{p}\rangle \langle\mathbf{p}|\mathbf{r}'\rangle = \int d^3p G(\mathbf{p}) \langle\mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle \langle\mathbf{p}|\mathbf{r}'\rangle \\ &= \frac{1}{h^{3/2}} \int d^3p G(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} = \frac{1}{h^3} (\mathcal{F}G)(\mathbf{r}-\mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (1.135)$$

No Exc. 1.5.3.14 mostraremos $\langle\mathbf{r}|\hat{\mathbf{P}}|\psi\rangle = (\hbar/i)\nabla\langle\mathbf{r}|\psi\rangle$, justificando assim, que podemos entender um operador como uma regra determinando o que acontece com uma função. Por exemplo, a regra \hat{p}_x , diz que a função deve ser derivada para x .

1.4 Evoluções temporais

1.4.1 Transformações unitárias

O melhor que podemos fazer para caracterizar um sistema é obviamente medir todas as observáveis. No entanto, as funções do estado não são fixadas sem ambiguidade. Pois definindo um operador unitário, $\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}$, obtemos

$$\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{U}^\dagger\hat{U}\hat{A}\hat{U}^\dagger\hat{U}|\psi\rangle = \langle\hat{U}\psi|\hat{U}\hat{A}\hat{U}^\dagger|\hat{U}\psi\rangle. \quad (1.136)$$

Isto é, trocando $|\psi\rangle$ por $\hat{U}|\psi\rangle$ e no mesmo tempo \hat{A} por $\hat{U}\hat{A}\hat{U}^\dagger$, obtemos grandezas descrevendo a mesma realidade física, isto é, os autovalores ficam inalterados. Isso nós permite escolher a melhor representação matemática para um problema específico. Como exemplo, aplicaremos a transformação unitária temporal para resolver a dinâmica de um sistema de dois níveis acoplados no Exc. 1.5.4.1.

¹⁵Note que as unidades das funções de onda são definidas por normalização: $\langle\mathbf{r}'|\mathbf{r}\rangle = \delta^3(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$. Introduzindo a parentese [...] para extrair a unidade de uma grandeza física, constatamos, $[[\mathbf{r}]] = [\psi(\mathbf{r})] = [r^{-3/2}]$ e $[[\mathbf{p}]] = [\varphi(\mathbf{p})] = [p^{-3/2}]$. Não atribuímos unidade para o estado abstrato $|\psi\rangle$, ou seja, $[[|\psi\rangle]] = 1$.

1.4.2 Imagens de Heisenberg e de Schrödinger

Um exemplo importante são as imagens de Heisenberg e de Schrödinger.

Consideramos um hamiltoniano estacionário,

$$\hat{H} = \hat{H}(\hat{\mathbf{P}}_S, \hat{\mathbf{R}}_S) \quad \text{com} \quad \frac{d}{dt}\hat{\mathbf{P}}_S = \frac{d}{dt}\hat{\mathbf{R}}_S = 0 . \quad (1.137)$$

Isto é, as observáveis do sistema $\hat{A}_S(\hat{\mathbf{P}}_S, \hat{\mathbf{R}}_S, t)$ só podem depender *explicitamente* do tempo, más não através dos operadores $\hat{\mathbf{P}}_S$ e $\hat{\mathbf{R}}_S$,

$$\frac{d}{dt}\hat{A}_S(t, \hat{P}_S, \hat{R}_S) = \frac{\partial}{\partial t}\hat{A}_S(t) + \dot{\hat{P}}_S \frac{\partial \hat{A}_S}{\partial P_S} + \dot{\hat{R}}_S \frac{\partial \hat{A}_S}{\partial R_S} = \frac{\partial}{\partial t}\hat{A}_S(t) . \quad (1.138)$$

Nesse caso a solução formal da equação de Schrödinger,

$$i\hbar \frac{d}{dt}|\psi_S(t)\rangle = \hat{H}|\psi_S(t)\rangle , \quad (1.139)$$

pode ser escrita,

$$|\psi_S(t)\rangle = e^{-(i/\hbar)\hat{H}t}|\psi_S(0)\rangle \equiv \hat{U}(t)|\psi_S(0)\rangle . \quad (1.140)$$

Isto é, a dinâmica temporal é completamente dentro das funções de ondas. Os operadores $\hat{\mathbf{P}}_S$ e $\hat{\mathbf{R}}_S$ são estacionários. Isso se chama a *imagem de Schrödinger*.

Do outro lado sabemos já, que transformações unitárias não mudam a física do sistema. Portanto, o sistema descrito por

$$|\psi_S(t)\rangle \longrightarrow \hat{U}(t)^\dagger |\psi_S(t)\rangle \equiv |\psi_H\rangle \quad \text{com} \quad \hat{A}_S(t) \longrightarrow \hat{U}(t)^\dagger \hat{A}_S(t) \hat{U}(t) \equiv \hat{A}_H(t) \quad (1.141)$$

é equivalente. Nessa *imagem de Heisenberg* as funções de onda são independentes do tempo,

$$\frac{d}{dt}|\psi_H\rangle = \frac{d}{dt}|\psi_S(0)\rangle = 0 . \quad (1.142)$$

Más os operadores dependem *im-* e *explicitamente* do tempo,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\hat{A}_H(t) &= \frac{d}{dt} \left(\hat{U}(t)^\dagger \hat{A}_S(t) \hat{U}(t) \right) = \frac{d\hat{U}^\dagger}{dt} \hat{A}_S(t) \hat{U}(t) + \hat{U}(t)^\dagger \hat{A}_S(t) \frac{d\hat{U}}{dt} + \hat{U}(t)^\dagger \frac{\partial \hat{A}_S(t)}{\partial t} \hat{U}(t) \\ &= \frac{i}{\hbar} \hat{H}^\dagger \hat{U}(t)^\dagger \hat{A}_S \hat{U}(t) + \hat{U}(t)^\dagger \hat{A}_S \frac{-i}{\hbar} \hat{H} \hat{U}(t) + \hat{U}^\dagger \frac{\partial \hat{A}_S(t)}{\partial t} \hat{U}(t) = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}_H] + \frac{\partial \hat{A}_H(t)}{\partial t} . \end{aligned} \quad (1.143)$$

O Exc. 1.5.4.2 pede para calcular $\frac{d}{dt}\hat{P}_H$ e $\frac{d}{dt}\hat{R}_H$ e no Exc. 1.5.4.3 usaremos a imagem de Heisenberg para derivar as equações do movimento de uma partícula confinada num potencial.

Os teoremas podem ser generalizados para hamiltonianos dependentes do tempo, $\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$. Uma imagem frequentemente utilizada é a *imagem de interação*¹⁶ más não vamos aprofundar aqui (vide Sec. 4.4).

¹⁶Vide a apostila do curso *Interação de luz com matéria* do mesmo autor.

1.4.3 Teorema de Ehrenfest

As observáveis na imagem de Heisenberg seguem as mesmas equações de movimento como as grandezas clássicas correspondentes. Esse *princípio de correspondência* se chama *teorema de Ehrenfest*. Por exemplo, quando trabalhamos com variáveis de posição e de momento $[\hat{x}, \hat{k}] = i$ e $\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m} \hat{k}^2 + V(\hat{x})$ obtemos

$$[\hat{x}, \hat{H}] = i\hbar \frac{\delta \hat{H}}{\delta \hat{p}} \quad \text{e} \quad [\hat{p}, \hat{H}] = -i\hbar \frac{\delta \hat{H}}{\delta \hat{x}}, \quad (1.144)$$

e utilizando a equação de Heisenberg,

$$\dot{\hat{x}} = \frac{\delta \hat{H}}{\delta \hat{p}} \quad \text{e} \quad \dot{\hat{p}} = -\frac{\delta \hat{H}}{\delta \hat{x}}. \quad (1.145)$$

Demonstraremos isso no Exc. 1.5.4.4 para o caso de um potencial harmônico.

A equação do movimento para os valores esperados das observáveis na imagem de Schrödinger adota a forma

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle A_S \rangle &= \langle \partial_t \psi | A_S | \psi \rangle + \langle \psi | \partial_t A_S | \psi \rangle + \langle \psi | A_S | \partial_t \psi \rangle \\ &= \frac{\partial}{\partial t} \langle A_S \rangle + \frac{i}{\hbar} \langle [H, A_S] \rangle. \end{aligned} \quad (1.146)$$

Os valores esperados se comportam como observáveis de Heisenberg na Eq. (1.143), isto é, seguem as leis da mecânica de Hamilton e de Newton.

O resultado importante agora é que as equações que governam os valores esperados das observáveis são iguais nas duas imagens, pois da imagem de Heisenberg obtemos com a Eq. (1.143),

$$\frac{d}{dt} \langle A_H \rangle = \frac{\partial}{\partial t} \langle A_H \rangle + \frac{i}{\hbar} \langle [H, A_H] \rangle.$$

1.4.3.1 Generalização do comutador

Para operadores lineares satisfazendo $[\hat{A}, \hat{B}] = i$ podemos dar a seguinte relação: $[\hat{A}, F(\hat{A}, \hat{B})] = i \frac{\delta F(\hat{A}, \hat{B})}{\delta \hat{B}}$. Isso pode ser verificado facilmente por uma expansão de Taylor de $F(\hat{A}, \hat{B})$ por \hat{B} em torno de $\hat{B} = 0$. Uma consequência imediata de $[\hat{p}, \hat{r}] = -i\hbar$ é

$$[\hat{p}, F(\hat{r})] = -i\hbar \frac{\delta F(\hat{r})}{\delta \hat{r}}. \quad (1.147)$$

A observável do momento não é definido singularmente pela relação de comutação, porque cada operador transformado unitariamente satisfaz a relação também. Podemos expandir um momento unitariamente equivalente como $\tilde{p} = UpU^+ = e^{iF(r)} p e^{-iF(r)} = p + i[F(r), p] + \frac{1}{2!} [F(r), [F(r), p]] + \dots$ usando a relação (1.87).

1.5 Exercícios

1.5.1 Antecedentes históricos

1.5.1.1 Ex: Conservação da probabilidade

Demonstre a conservação local da probabilidade através das definições das densidades de probabilidade, $\rho(\mathbf{r}, t)$, e de corrente $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$.

1.5.1.2 Ex: Teorema de Fourier

A distribuição espacial de uma partícula seja dada por uma função gaussiana com a largura Δx . Calcule a distribuição de momento e a sua largura Δp . Só considere uma dimensão espacial. Mostre $\Delta x \Delta p = \hbar$ utilizando a definição *rms* para as larguras.

1.5.2 Postulados da mecânica quântica**1.5.2.1 Ex: Realidade dos autovalores**

Demonstre que os autovalores de uma observável são reais.

1.5.2.2 Ex: Vetor de Bloch

Calcule o valor esperado do comprimento do vetor de Bloch.

1.5.2.3 Ex: Superposição quântica

Discute como matrizes podem descrever a criação de estados de superposição no exemplo de uma partícula passando por uma fenda dupla. Identifique as fendas com os estados $\langle 1| = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix}$ e $\langle 2| = \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix}$ e constrói uma observável para a posição da partícula. Como esta observável deve se comportar no é limite clássico.

1.5.2.4 Ex: Medida quântica

Explique a ideia da medida quântica no exemplo de uma medida da energia de excitação de um átomo de dois níveis.

1.5.2.5 Ex: Átomo de dois níveis

Considere um átomo de dois níveis. O hamiltoniano é dado por,

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \hbar\omega_0 \end{pmatrix}.$$

Usando a equação de Schrödinger estacionária, calcule autovalores e autovetores.

1.5.2.6 Ex: Molécula de amônia

Considere os dois estados $|1\rangle$ e $|2\rangle$ da molécula de amônia esquematizados na figura. Suponha que eles estão ortonormalizados, $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$, e que apenas esses dois estados sejam acessíveis ao sistema, de forma que podemos descrevê-lo usando a base formada por $|1\rangle$ e $|2\rangle$. Nessa base o hamiltoniano H do sistema é dado por

$$H = \begin{pmatrix} E_0 & -E_1 \\ -E_1 & E_0 \end{pmatrix}.$$

- Se inicialmente o sistema estiver no estado $|1\rangle$, ele permanecerá nesse estado em um instante posterior? E se estiver no estado $|2\rangle$?
- Obtenha os autovalores E_I e E_{II} e os respectivos autovetores $|I\rangle$ e $|II\rangle$ de H , expressando os

em termos de $|1\rangle$ e $|2\rangle$.

c. Qual a probabilidade de medirmos uma energia E_I no estado seguinte

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{5}}|1\rangle - \frac{2}{\sqrt{5}}|2\rangle.$$

d. Baseado no resultado acima, podemos prever pelo menos uma frequência de emissão de radiação eletromagnética possível para uma amostra de amônia. Qual é essa frequência?

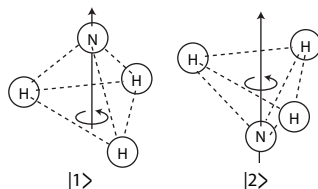


Figura 1.3: Os dois estados da molécula de amônia.

1.5.3 Formalismo abstrato da mecânica quântica

1.5.3.1 Ex: Ortogonalidade

Demonstre que dois autovetores de um operador hermitiano associados a dois autovalores diferentes são ortogonais.

1.5.3.2 Ex: Ortonormalização

Ortonormalize a base $\langle a_1| = (1 \ -1 \ 0)$, $\langle a_2| = (0 \ 1 \ 0)$, $\langle a_3| = (0 \ 1 \ 1)$.

1.5.3.3 Ex: Base ortonormal

Construa uma base ortonormal para o seguinte operador descrevendo um sistema de três níveis parcialmente degenerados

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}.$$

1.5.3.4 Ex: Equação de autovalores

Calcule a matriz unitária U transformando o hamiltoniano $\hat{H} = \begin{pmatrix} 1 & -i \\ i & 1 \end{pmatrix}$ para a matriz diagonal $E = U^\dagger \hat{H} U$.

1.5.3.5 Ex: Autovalores e autovetores

Acha os autovalores e -vetores do operador $\hat{A} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$ e constrói a matriz unitária transformando este operador numa matriz diagonal.

1.5.3.6 Ex: Operadores comutandos

- a. Demonstre que, se dois operadores \hat{A} e \hat{B} comutam e se $|\psi\rangle$ é um autovetor de \hat{A} , $\hat{B}|\psi\rangle$ também é um autovetor de \hat{A} com o mesmo autovalor.
- b. Demonstre que, se dois operadores \hat{A} e \hat{B} comutam e se $|\psi_1\rangle$ e $|\psi_2\rangle$ são dois autovetores de \hat{A} com diferentes autovalores, o elemento de matriz $\langle\psi_1|\hat{B}|\psi_2\rangle$ é igual a zero.
- c. Demonstre que, se dois operadores \hat{A} e \hat{B} comutam, podemos construir uma base ortonormal com autovetores comuns a \hat{A} e \hat{B} .

1.5.3.7 Ex: Autovalores

- a. Acha os autovalores e os autovetores do operador $\hat{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & \mu & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ para $0 < \mu < 2$.
- b. Escreve a matriz unitária U que satisfaz a auto-equação: $\hat{A}U = UE_A$, onde E_A é a matriz que tem todos autovalores de \hat{A} na diagonal.
- c. Agora considere o caso $\mu = 0$. Acha um CCOC conjunto completo de operadores comutandos. Isto é, calcule as componentes de um segundo operador \hat{B} comutando com \hat{A} em função das suas autovalores λ_1 , λ_2 e λ_3 , e verifique $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$.

1.5.3.8 Ex: Inigualdade de Schwartz

Demonstre a inigualdade de Schwartz $|\langle u|v\rangle|^2 \leq \langle u|u\rangle\langle v|v\rangle$.

1.5.3.9 Ex: Princípio da incerteza de Heisenberg

Desenvolva a derivação formal do princípio da incerteza de Heisenberg.

1.5.3.10 Ex: Cálculo com comutadores

Derive a regra (1.87) por uma expansão de Taylor do operador

$$\hat{G}(\tau) \equiv e^{\tau\hat{A}}\hat{B}e^{-\tau\hat{A}}.$$

1.5.3.11 Ex: Cálculo com comutadores

Derive a regra $e^{\vec{\alpha}\times\mathbf{r}} = \sum_n \frac{(\vec{\alpha}\times)^n}{n!}\mathbf{r} = \hat{\mathbf{e}}_\alpha(\hat{\mathbf{e}}_\alpha\cdot\mathbf{r}) + \hat{\mathbf{e}}_\alpha\times\mathbf{r}\sin\alpha - \hat{\mathbf{e}}_\alpha\times(\hat{\mathbf{e}}_\alpha\times\mathbf{r})\cos\alpha$.

1.5.3.12 Ex: Constante do movimento

Mostre no exemplo da conservação da energia utilizando a relação (1.116), que a energia comuta com o hamiltoniano se $\dot{E} = 0$.

1.5.3.13 Ex: Paridade

Demonstre que as autofunções do hamiltoniano $\hat{H} = -(\hbar/2m)(d^2/dx^2) + V(x)$ possuem paridade definida, isto é, a paridade é um *bom número quântico* no caso em que a energia é uma função par da posição, $V(x) = V(-x)$.

1.5.3.14 Ex: Transformação de Fourier

Demonstre que $\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{P}} | \psi \rangle = \frac{\hbar}{i} \nabla \langle \mathbf{r} | \psi \rangle$ escreva a equação de Schrödinger na representação de posição.

1.5.4 Evoluções temporais**1.5.4.1 Ex: Átomo de dois níveis acoplados**

Calcule a evolução temporal de um átomo com dois níveis acoplados por um campo de luz usando o hamiltoniano,

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}\hbar\Omega \\ \frac{1}{2}\hbar\Omega & \hbar\Delta \end{pmatrix},$$

onde $\Delta = \omega - \omega_0$ é a dessintonização entre a frequência da luz e a frequência da transição e Ω a frequência de Rabi. **Ajuda:** Determine a matriz dos autovalores \hat{E} e a transformação unitária U dada por $U^\dagger \hat{H} U = \hat{E}$ e utilize a solução formal da equação de Schrödinger: $|\psi(t)\rangle = e^{-i\hat{H}t/\hbar} |\psi_0\rangle = e^{-iU^\dagger \hat{E} U t/\hbar} |\psi_0\rangle = U^\dagger e^{-i\hat{E}t/\hbar} U |\psi_0\rangle$ ¹⁷.

1.5.4.2 Ex: Imagem de Heisenberg

Calcule $\frac{d}{dt} \hat{P}_H$ e $\frac{d}{dt} \hat{R}_H$.

1.5.4.3 Ex: Movimento na imagem de Heisenberg

Considere o hamiltoniano $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2 \hat{x}^2$. Usando a relação $[\hat{p}, \hat{x}] = -i\hbar$ calcule na imagem de Heisenberg a equação de movimento para as observáveis \hat{p} , \hat{x} e $\hat{p}\hat{x}$.

1.5.4.4 Ex: Teorema de Ehrenfest

Compare as equações do teorema de Ehrenfest com aquelas de Hamilton-Jacobi para uma partícula clássica sujeita a um potencial independente do tempo. Discuta o limite clássico, isto é, quando as equações de Hamilton-Jacobi aproximam-se daquelas de Ehrenfest.

¹⁷O código MATLAB para calcular a evolução temporal (QA_Fundacao_Evolucao.m) se encontra na página web relativo à este curso.

Capítulo 2

Movimento linear / Potenciais separáveis

Nesse capítulo analisaremos os movimentos de translação e de vibração de uma partícula quântica. Daremos uma consideração especial para o potencial retangular e o oscilador harmônico.

2.1 Movimento translacional

Em uma dimensão o hamiltoniano de uma partícula livre é,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} . \quad (2.1)$$

Portanto, a solução geral da equação estacionária de Schrödinger,

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) , \quad (2.2)$$

é

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad \text{com} \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} . \quad (2.3)$$

Note que as funções e^{ikx} não são quadraticamente integráveis, pois $\int_{-\infty}^{\infty} |e^{ikx}|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} dx \rightarrow \infty$. Más do outro lado, elas não representam sistemas físicos reais. Em pratica, precisamos considerar pacotes de ondas ou especificar um volume finito para a partícula. Note também, que o espectro dos autovalores é contínuo.

2.1.1 Bom comportamento

Para garantir a interpretação como densidade de probabilidade exigimos integrabilidade quadrática,

$$\int |\psi|^2 d^3r = 1 . \quad (2.4)$$

Isso significa, que a função de onda não pode ser infinita em um volume finito. Más pode ser infinita num volume infinitamente pequeno. Também, como a equação de Schrödinger contem a segunda derivada pela posição, a função de onda deve ser contínua e ter uma derivada contínua.

2.1.2 Separação das dimensões

Frequentemente, um potencial 3D pode ser escrito da forma,

$$V(x, y, z) = V_x(x) + V_y(y) + V_z(z) . \quad (2.5)$$

Isso é o caso, por exemplo, para um poço retangular, com $V_x(x) = V_y(y) = V_z(z) = V_0/3$ dentro do poço e $V(x, y, z) = 0$ fora. Também vale para um potencial harmônico,

$$V(\mathbf{r}) = \frac{m}{2} (\omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2 + \omega_z^2 z^2) . \quad (2.6)$$

Nesses casos, é geralmente útil fazer o seguinte ansatz para a função de onda,

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z) . \quad (2.7)$$

Pois inserindo o ansatz na equação de Schrödinger,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) + V_x(x) + V_y(y) + V_z(z) \right] \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z) = E\psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z) , \quad (2.8)$$

a equação separa em três equações unidimensionais independentes,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\psi_x''(x)}{\psi_x(x)} + V_x(x) = \text{const.} \equiv E_x , \quad (2.9)$$

e assim para y e z . Como $E = E_x + E_y + E_z$ pode ter o mesmo valor para diferentes combinações dos E_x , E_y e E_z , sistemas multidimensionais frequentemente são degenerados.

2.2 Potencial retangular

2.2.1 Potencial de caixa

Vamos agora colocar a partícula dentro de um poço de potencial retangular, tal que o hamiltoniano seja,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad \text{com} \quad V(x) = \begin{cases} 0 & \text{para } x \in [0, L] \\ \infty & \text{para } x \notin [0, L] \end{cases} . \quad (2.10)$$

Como as barreiras de potencial são altas, as paredes são duras, isto é, a partícula, mesmo sendo uma partícula quântica, não pode penetrar. A função de onda e os valores possíveis de energia são

$$\boxed{\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad \text{e} \quad E_n = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2mL^2}} . \quad (2.11)$$

O Exc. 2.5.2.1 pede para demonstrar o resultado (2.11) ilustrado na Fig. 2.1 ¹.

Obviamente o espectro dos autovalores agora é discreto. Eles podem ser enumerados por um número inteiro n chamado de *número quântico*. Note que os níveis de energia não são equidistantes.

Exemplo 8 (Energia de localização): Existe uma energia *mínima* $E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$ que se chama *energia do ponto zero* ou *energia de localização*. Essa energia pode ser entendido como consequência do *princípio de incerteza* de Heisenberg. Podemos fazer a seguinte estimativa grossa da energia do ponto zero. A partícula é localizada com incerteza inferior à $\Delta x < L$. Portanto, $\Delta p > \hbar/\Delta x > \hbar/L$. A energia cinética média é

$$\frac{\langle p^2 \rangle}{2m} = \frac{\langle p \rangle^2 + \Delta p^2}{2m} = \frac{\Delta p^2}{2m} > \frac{\hbar^2}{2mL^2} .$$

O fato que o valor numérico é diferente do valor calculado pela formula (2.11) vem da geometria particular do potencial de caixa.

¹O código MATLAB para calcular a evolução temporal se encontra na página web relativo à este curso.

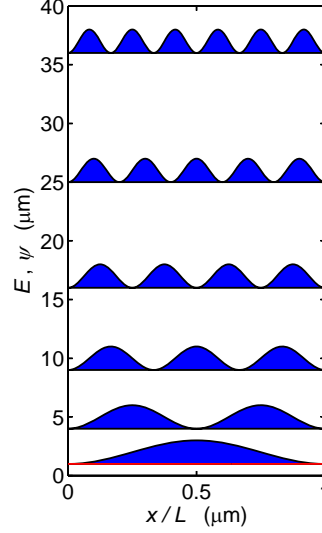


Figura 2.1: (Código: QA_Movimento_SquareWell.m) Funções de onda e energias no poço retangular.

2.2.2 Potencial de caixa multidimensional

Num poço multidimensional pode ter degenerescência, se o poço é simétrico. No caso de um poço 2D quadrático $L_x = L_y$, as autoenergias são duplamente degeneradas, pois $E_{n_x, n_y} = E_{n_y, n_x}$. No caso de um poço 3D cúbico $L_x = L_y = L_z$, as autoenergias são 6 vezes degeneradas, pois $E_{n_x, n_y, n_z} = E_{n_y, n_z, n_x} = E_{n_z, n_x, n_y} = E_{n_z, n_y, n_x} = E_{n_y, n_x, n_z} = E_{n_x, n_z, n_y}$. Os estados e energias do poço 2D são calculados no Exc. 2.5.2.2.

2.2.3 Potenciais com várias seções de profundidades constantes

Para achar a função de onda global em potenciais com várias seções de profundidades constantes, resolvemos equações de Schrödinger separadamente para cada seção,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_a \right) \psi_a(x) = E \psi_a(x) . \quad (2.12)$$

A solução geral para uma seção a com a energia potencial V_a é,

$$\boxed{\psi_a(x) = A_a e^{ik_a x} + B_a e^{-ik_a x}} , \quad (2.13)$$

onde $k_a = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - V_a)}$. Se $E > V_a$, a onda está propagante. k_a é o vetor de onda da onda de Broglie. Se $E < V_a$, a onda está evanescente. Isto é, a onda decai dentro de um comprimento $\kappa_a = -ik_a$.

Se a partícula é confinada, isto é, se $E < V(x \rightarrow \pm\infty)$, os possíveis níveis de energia são quantizados e o espectro é discreto.

Para cada transição entre dois seções $a = 1$ e $a = 2$ exigimos as condições de contorno,

$$\psi_1(x) = \psi_2(x) \quad \text{e} \quad \psi'_1(x) = \psi'_2(x) . \quad (2.14)$$

Junto com a normalização, $1 = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx$, essas condições são suficiente para determinar a função de onda sem ambiguidade.

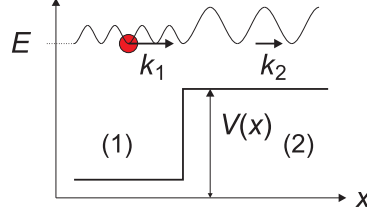


Figura 2.2: Esquema de um potencial com várias seções de profundidades constantes.

2.2.4 Poço de potencial

Considere uma partícula com energia E e um poço de energia potencial de profundidade finita tal que $V(x) = V_0 < 0$ para $-L/2 < x < L/2$ e $V(x) = 0$ senão, como ilustrado no lado esquerda da Fig. 2.3. A partícula seja confinada, $E < 0$.



Figura 2.3: Esquema de um poço de potencial bilateral (esquerda) e unilateral (direito).

Os vetores de onda são

$$k_1 = k_3 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE} = i \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m|E|} = i\kappa_1 \quad \text{e} \quad k_2 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - V_0)} . \quad (2.15)$$

com $\kappa_1 \in \mathbb{R}^+$. As condições de contorno dão,

$$\begin{aligned} A_1 e^{-ik_1 L/2} + B_1 e^{ik_1 L/2} &= A_2 e^{-ik_2 L/2} + B_2 e^{ik_2 L/2} \\ -ik_1 A_1 e^{-ik_1 L/2} + ik_1 B_1 e^{ik_1 L/2} &= -ik_2 A_2 e^{-ik_2 L/2} + ik_2 B_2 e^{ik_2 L/2} \\ A_2 e^{ik_2 L/2} + B_2 e^{-ik_2 L/2} &= A_3 e^{ik_1 L/2} + B_3 e^{-ik_1 L/2} \\ ik_2 A_2 e^{ik_2 L/2} - ik_2 B_2 e^{-ik_2 L/2} &= ik_1 A_3 e^{ik_1 L/2} - ik_1 B_3 e^{-ik_1 L/2} . \end{aligned} \quad (2.16)$$

Para partículas confinadas, $E < 0$, o problema é totalmente simétrico. Além disso, a função de onda deve desaparecer para $x \rightarrow \pm\infty$. Por isso, podemos simplificar,

$$A_1 = 0 = B_3 \quad \text{e} \quad A_3 = B_1 . \quad (2.17)$$

As duas primeiras equações (2.16) agora dão,

$$B_1 e^{ik_1 L/2} = A_2 e^{-ik_2 L/2} + B_2 e^{ik_2 L/2} = \frac{k_2}{k_1} \left(-A_2 e^{-ik_2 L/2} + B_2 e^{ik_2 L/2} \right) . \quad (2.18)$$

Consideramos agora o quociente B_2/A_2 . Usando a parte direita da equação (2.18),

$$\frac{B_2}{A_2} = \frac{e^{-ik_2 L/2} (k_2 + k_1)}{e^{ik_2 L/2} (k_2 - k_1)} = \frac{e^{-ik_2 L} (k_2 + i\kappa_1)^2}{k_2^2 + \kappa_1^2} . \quad (2.19)$$

Como as amplitudes são reais, a parte imaginária do quociente (2.19) deve desaparecer, o que é o caso quando,

$$\begin{aligned} 0 &= \text{Im } e^{-ik_2L} (k_2 + i\kappa_1)^2 = 2\kappa_1 k_2 \cos k_2L + (\kappa_1^2 - k_2^2) \sin k_2L \\ \implies \tan k_2L &= \frac{2\kappa_1 k_2}{-\kappa_1^2 + k_2^2} . \end{aligned} \quad (2.20)$$

Para construir graficamente os valores dos momentos k_2 associados aos níveis de energia permitidos à partícula introduzimos uma constante $\beta \equiv \hbar/(L\sqrt{2m|V_0|})$. Assim,

$$\tan k_2L = \tan \frac{1}{\beta} \sqrt{1 - |E/V_0|} = \frac{2\sqrt{|E/V_0|}\sqrt{1 - |E/V_0|}}{1 - 2|E/V_0|} = \frac{2\kappa_1 k_2}{-\kappa_1^2 + k_2^2} . \quad (2.21)$$

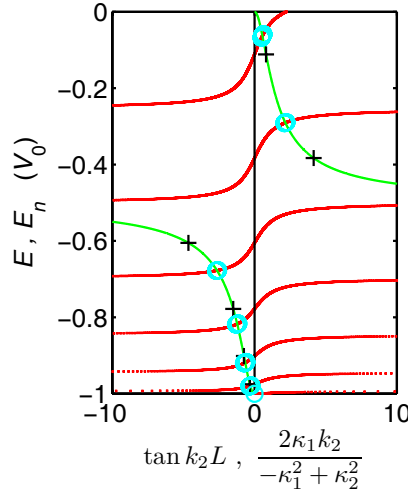


Figura 2.4: (Código: QA_Movimento_SquareFinite.m) Solução gráfica para um poço de potencial bilateral finito. As curvas pontilhadas vermelhas representam as tangentes (lado esquerda da equação (2.21)), as curvas sólidas verdes as hipérbolas (lado direita da equação), os círculos em ciano são os auto-energias. Quando $0 < E - V_0 \ll E$, elas convergem para as auto-energias do poço infinitamente profundo (cruzes pretas e linha vertical preta).

No fundo de potenciais profundos, isto é, $0 < E - V_0 \ll E$, ou equivalente, $E \simeq V_0$, temos $k_2 \ll \kappa_1$ e portanto, $\tan k_2L \rightarrow 0 \implies k_2L = n\pi$. As energias são então,

$$E - V_0 = \frac{\hbar^2}{k_2^2} 2m = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 . \quad (2.22)$$

Aplicaremos as noções obtidas nesta seção para o Exc. 2.5.2.3.

2.3 Barreira de potencial

O momento linear de uma partícula descrita por $\psi(x, t) = Ae^{ikx}$ e

$$\langle \psi | \hat{p} | \psi \rangle = \langle \psi | \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} | \psi \rangle = \hbar k . \quad (2.23)$$

Portanto, essa partícula se propaga em direção $+\infty$. Ao contrario, a partícula Be^{-ikx} se propaga em direção $-\infty$. Assim, as duas soluções (2.13) da equação de Schrödinger (2.12) correspondem

a ondas de partículas propagantes. Daqui para frente usaremos a letra A (B) para denotar amplitudes de ondas propagando direção ∞ ($-\infty$).

Em lugares em que o potencial muda de maneira abrupta, a partícula pode ser parcialmente refletida.

2.3.1 Matriz \mathcal{T} de espalhamento

Como já mostramos na seção anterior, podemos escrever a transformação das amplitudes por um degrau de potencial no lugar L como

$$\begin{aligned} A_2 e^{ik_2 L} + B_2 e^{-ik_2 L} &= A_1 e^{ik_1 L} + B_1 e^{-ik_1 L} \\ ik_2 A_2 e^{ik_2 L} - ik_2 B_2 e^{-ik_2 L} &= ik_1 A_1 e^{ik_1 L} - ik_1 B_1 e^{-ik_1 L} . \end{aligned} \quad (2.24)$$

Podemos resumir essas duas equações num formalismo matricial,

$$\begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix} = \mathcal{T} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} , \quad (2.25)$$

com a *matriz \mathcal{T} de espalhamento* para uma partícula com a energia E (ver Fig. 2.2),

$$\begin{aligned} \mathcal{T} &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \left(1 + \frac{k_1}{k_2}\right) e^{i(k_1-k_2)L} & \left(1 - \frac{k_1}{k_2}\right) e^{i(-k_1-k_2)L} \\ \left(1 - \frac{k_1}{k_2}\right) e^{i(k_1+k_2)L} & \left(1 + \frac{k_1}{k_2}\right) e^{i(-k_1+k_2)L} \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} e^{-ik_2 L} & 0 \\ 0 & e^{ik_2 L} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 + \frac{k_1}{k_2} & 1 - \frac{k_1}{k_2} \\ 1 - \frac{k_1}{k_2} & 1 + \frac{k_1}{k_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{ik_1 L} & 0 \\ 0 & e^{-ik_1 L} \end{pmatrix} . \end{aligned} \quad (2.26)$$

Se existem mais zonas com profundidades diferentes, podemos concatenar as matrizes de espalhamento. Denotando por $\mathcal{T}_{m \rightarrow n}$ a matriz de espalhamento descrevendo uma transição de um potencial da profundidade V_m para um potencial V_n na posição $L_{m,n}$,

$$\mathcal{T} = \mathcal{T}_{2 \rightarrow 3} \mathcal{T}_{1 \rightarrow 2} . \quad (2.27)$$

2.3.2 Matriz \mathcal{S} de espalhamento

Uma outra definição comum é a *matriz \mathcal{S} de espalhamento*.

$$\begin{pmatrix} A_2 \\ B_1 \end{pmatrix} = \mathcal{S} \begin{pmatrix} B_2 \\ A_1 \end{pmatrix} . \quad (2.28)$$

Para ver como as matrizes de espalhamento são interligadas começamos com

$$\begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix} = \mathcal{T} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathcal{T}_{11} A_1 + \mathcal{T}_{12} B_1 \\ \mathcal{T}_{21} A_1 + \mathcal{T}_{22} B_1 \end{pmatrix} , \quad (2.29)$$

Multiplicando a primeira linha com \mathcal{T}_{22} e a segunda com $-\mathcal{T}_{12}$ e adicionando elas,

$$\mathcal{T}_{22} A_2 - \mathcal{T}_{12} B_2 = (\mathcal{T}_{11} \mathcal{T}_{22} - \mathcal{T}_{12} \mathcal{T}_{21}) A_1 . \quad (2.30)$$

Essa equação resolvida por A_2 junto com a segunda equação (2.29) resolvida por B_1 dão,

$$\begin{pmatrix} A_2 \\ B_1 \end{pmatrix} = \mathcal{S} \begin{pmatrix} B_2 \\ A_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathcal{T}_{12}/\mathcal{T}_{22} & \mathcal{T}_{11} - \mathcal{T}_{12}\mathcal{T}_{21}/\mathcal{T}_{22} \\ 1/\mathcal{T}_{22} & -\mathcal{T}_{21}/\mathcal{T}_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B_2 \\ A_1 \end{pmatrix} . \quad (2.31)$$

A \mathcal{S} descreve de maneira mais adequada a causalidade do espalhamento: A amplitude A_2 na região (2) resulta da superposição de uma onda B_2 sendo refletida pela barreira e de uma onda A_1 sendo transmitida pela barreira. A amplitude B_1 na região (1) resulta da superposição de uma onda A_1 sendo refletida pela barreira e de uma onda B_2 sendo transmitida pela barreira. Por isso, a matriz \mathcal{S} é mais apropriada para descrição da reflexão quântica, como discutiremos na seção seguinte. No entanto, ela tem a desvantagem de não poder ser concatenada do mesmo jeito como a matriz \mathcal{T} .

Diferentemente da matriz \mathcal{T} a matriz \mathcal{S} é *unitária*, pois

$$\det \mathcal{S} = \mathcal{S}_{11}\mathcal{S}_{22} - \mathcal{S}_{12}\mathcal{S}_{21} = -\frac{\mathcal{T}_{11}}{\mathcal{T}_{22}} = -e^{2ik_1L}. \quad (2.32)$$

Também é possível mostrar,

$$\mathcal{S}^\dagger \mathcal{S} = \begin{pmatrix} \mathcal{S}_{11}^* & \mathcal{S}_{21}^* \\ \mathcal{S}_{12}^* & \mathcal{S}_{22}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathcal{S}_{11} & \mathcal{S}_{12} \\ \mathcal{S}_{21} & \mathcal{S}_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.33)$$

O Exc. 2.5.3.1 pede para calcular a transmissão e reflexão de uma partícula por uma barreira de potencial.

2.3.3 Reflexão quântica num degrau de potencial

A *reflexão quântica* é uma propriedade não clássica do movimento de uma partícula. Um exemplo é a *reflexão* de uma partícula quântica por um potencial *atrativo*. Para estudar este efeito, consideramos uma onda plana e^{ik_1x} na região (1) propagante ($E_1 > V_1$) ao encontro de um degrau subindo ou descendo na posição $x = 0$ para outra região (2). Usamos o formalismo da matriz \mathcal{S} introduzido na seção anterior,

$$\mathcal{S} = \frac{1}{k_1 + k_2} \begin{pmatrix} k_2 - k_1 & 2k_1 \\ 2k_2 & k_1 - k_2 \end{pmatrix}, \quad (2.34)$$

achamos que uma parte da onda é refletida na região (1), outra é transmitida na região (2),

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} A_2 \\ B_1 \end{pmatrix} &= \mathcal{S} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathcal{T}_{11} - \mathcal{T}_{12}\mathcal{T}_{21}/\mathcal{T}_{22} \\ -\mathcal{T}_{21}/\mathcal{T}_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{(1+k_1/k_2)^2 - (1-k_1/k_2)^2}{2(1+k_1/k_2)} \\ -\frac{1-k_1/k_2}{1+k_1/k_2} \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{k_1 + k_2} \begin{pmatrix} 2k_1 \\ k_1 - k_2 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Utilizamos $B_2 = 0$, pois não entra onda pelo lado da região (2), e $A_1 = 1$, porque simplifica as formulas e não atrapalha a generalidade dos resultados. Os resultados interessantes são:

- Mesmo com $E_2 < V_2$, a partícula entra na região classicamente proibida: $\psi_2(x) \propto e^{-\kappa_2 x}$ com $\kappa_2 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V_2 - E_2)}$, ou seja a transmissão é não-nula, $|A_2| > 0$.
- Mesmo com $E_2 > V_2$, a partícula tem uma probabilidade de ser refletida no degrau, $|B_1| > 0$.

Exemplo 9 (Contraste de uma onda parcialmente refletida): Definindo $K_\pm \equiv \frac{1}{2} (\max |\psi_1|^2 \pm \min |\psi_1|^2)$, o *contraste* da função de onda na região (1) é dado por K_-/K_+ . Escrevendo a função como $\psi_1 = e^{ik_1x} + B_1 e^{-ik_1x}$ é fácil mostrar

$$|B_1| = \frac{\sqrt{K_+ + K_-} - \sqrt{K_+ - K_-}}{\sqrt{K_+ + K_-} + \sqrt{K_+ - K_-}} \simeq \frac{K_-}{2K_+}. \quad (2.36)$$

Essa formula pode ser entendida como análogo da *formula de Fresnel* para ondas de matéria ².

No Exc. 2.5.3.2 calcularemos o comportamento da onda de Broglie passando por um degrau de potencial e penetrando numa região classicamente proibida. No Exc. 2.5.3.3 estudamos um modelo descrevendo a colisão entre partículas atrativas ou repulsivas por uma reflexão parcial num degrau de potencial.

2.3.4 Continuidade do fluxo de probabilidade

A equação de continuidade (1.16) requer que o *fluxo de probabilidade* seja preservado em situações estacionárias,

$$0 = \frac{dj}{dx} = \frac{d}{dx} \frac{\hbar}{2mi} \left[\psi^* \left(\frac{d}{dx} \psi \right) - \left(\frac{d}{dx} \psi^* \right) \psi \right]. \quad (2.37)$$

Aplicando isso para um degrau de potencial com as regiões $n = 1, 2$, achamos,

$$\begin{aligned} j_n &= \frac{\hbar}{2mi} \left[\psi^* \frac{d}{dx} \psi - \psi \frac{d}{dx} \psi^* \right] \\ &= \frac{\hbar}{2mi} \left[(A_n^* e^{-ik_n x} + B_n^* e^{ik_n x})(ik_n A_n e^{ik_n x} - ik_n B_n e^{-ik_n x}) \right. \\ &\quad \left. - (A_n e^{ik_n x} + B_n e^{-ik_n x})(-ik_n A_n^* e^{-ik_n x} + ik_n B_n^* e^{ik_n x}) \right] \\ &= \frac{\hbar k_n}{m} (|A_n|^2 - |B_n|^2). \end{aligned} \quad (2.38)$$

Portanto, $j_1 = j_2$ implica $k_1 |A_1|^2 - k_1 |B_1|^2 = k_2 |A_2|^2 - k_2 |B_2|^2$. Assumindo que a partícula vem do lado 1 e $B_2 = 0$, temos,

$$1 = |B_1|^2 + \frac{k_2}{k_1} |A_2|^2 = R + T, \quad (2.39)$$

definindo a *transmissão* T e a *reflexão* R como,

$$T \equiv \frac{k_2}{k_1} |S_{12}|^2 = \frac{k_2}{k_1} |A_2|^2 \quad e \quad R \equiv |S_{22}|^2 = |B_1|^2. \quad (2.40)$$

2.3.5 Tunelamento e reflexão quântica num poço de potencial

Partículas lançadas com a energia cinética E podem atravessar barreiras de potenciais $V_0 > E$ ou ser refletidas por barreiras com $V_0 < E$. Isso pode ser verificado considerando uma partícula propagante de $x = -\infty$ até $x = +\infty$ através de um poço de potencial $x \in [0, a]$. Determinamos a concatenação $\mathcal{T} = \mathcal{T}_{2 \rightarrow 3} \mathcal{T}_{1 \rightarrow 2}$. Depois achamos a matriz \mathcal{S} que corresponde à matriz \mathcal{T} e resolvemos o problema do mesmo jeito como na seção anterior. Por exemplo, podemos calcular as probabilidades de transmissão e de reflexão (vide Fig. 2.5).

2.4 Oscilador harmônico

Muitos sistemas oscilam. Exemplos comuns são vibrações de átomos ligados em uma molécula, de átomos numa rede cristalina, de partículas armadilhadas em campos elétricos ou magnéticos aplicados, ou a luz em um modo eletromagnético. A maioria dos movimentos periódicos são aproximadamente harmônicos para vibrações de pequena amplitude e podem ser tratados de uma maneira que vamos detalhar agora.

²Nesse sentido a reflexão de luz numa interface óptica (com as perdas típicas de 4% para vidro) pode ser interpretada como reflexão quântica de luz.

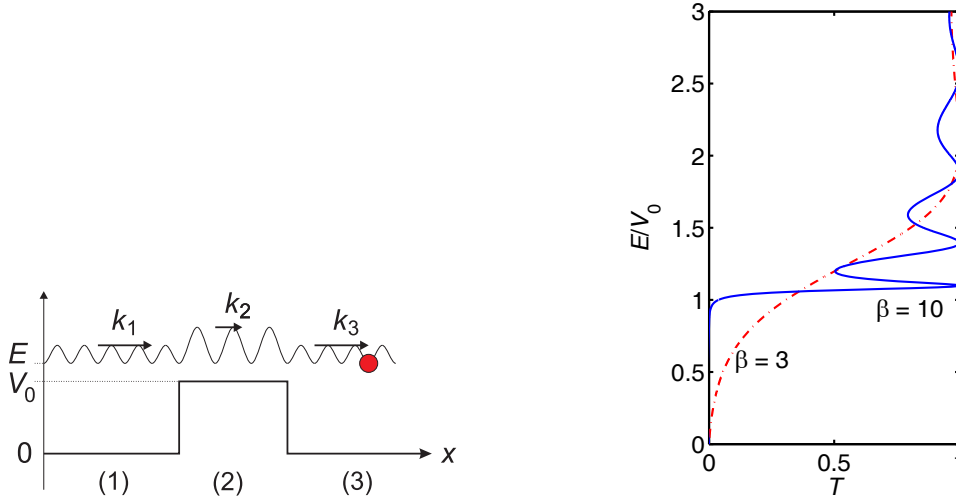


Figura 2.5: (Código: QA_Movimento.Reflection.m) Esquerda: Efeito túnel e reflexão quântica e numa barreira de potencial. Direita: Coeficientes de transmissão e reflexão (horizontal) através da barreira de potencial ilustrada em função da energia normalizada à altura da barreira E/V_0 . A curva tracejada vermelha corresponde a uma barreira baixa, $\beta \equiv \frac{1}{\hbar}L\sqrt{2mV_0} = 3$, a curva sólida azul corresponde a uma barreira profunda $\beta = 10$.

Começamos com o *oscilador harmônico* (OH) unidimensional,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) - E \right] \psi(x) = 0 \quad \text{onde} \quad V(x) = \frac{m}{2} \omega^2 x^2. \quad (2.41)$$

2.4.1 Fatorização do hamiltoniano

Respeitando o fato que os operadores \hat{p} e \hat{x} não comutam, $\frac{i}{\hbar} [\hat{p}, \hat{x}] = 1$, podemos reescrever o hamiltoniano do oscilador harmônico da maneira seguinte,

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m}{2} \omega^2 \hat{x}^2 \\ &= \hbar\omega \left[\left(\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} - i\sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}} \hat{p} \right) \left(\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} + i\sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}} \hat{p} \right) + \frac{1}{2} \right] = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right), \end{aligned} \quad (2.42)$$

com a abreviação $\hat{a} \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} + i\sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}} \hat{p}$ e sua transposição hermitiana \hat{a}^\dagger . Agora vamos tentar descobrir as propriedades dos operadores \hat{a}^\dagger e \hat{a} . Primeiro o comutador é

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \left[\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} + i\sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}} \hat{p}, \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} - i\sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}} \hat{p} \right] = \frac{i}{2\hbar} [\hat{x} + \hat{p}, \hat{x} - \hat{p}] = \frac{i}{\hbar} [\hat{p}, \hat{x}] = 1. \quad (2.43)$$

Sabendo $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ e claro que $\hat{a}^\dagger \hat{a}$ é uma observável com o autovalor $n \equiv \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}$,

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} |\psi\rangle = \left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right) |\psi\rangle \equiv n |\psi\rangle \implies |\psi\rangle = |n\rangle. \quad (2.44)$$

Agora, mostramos que os estados $\hat{a}|\psi\rangle$ são autoestados do operador definido como $\hat{n} \equiv \hat{a}^\dagger \hat{a}$, pois,

$$\begin{aligned}\hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a} |\psi\rangle &= (\hat{a} \hat{a}^\dagger - [\hat{a}, \hat{a}^\dagger]) \hat{a} |\psi\rangle = (\hat{a} \hat{a}^\dagger \hat{a} - \hat{a}) |\psi\rangle = \hat{a} (\hat{a}^\dagger \hat{a} - 1) |\psi\rangle = (n - 1) \hat{a} |\psi\rangle \\ &\Rightarrow \hat{a} |\psi\rangle \propto |n - 1\rangle \\ &\Rightarrow n = \langle n | \hat{a}^\dagger \hat{a} | n \rangle = C^2 \langle n - 1 | n - 1 \rangle \\ &\Rightarrow C = \sqrt{n} .\end{aligned}\quad (2.45)$$

Notamos que o número quântico do novo autoestado $|n - 1\rangle$ é diminuído de uma unidade. Similarmente mostramos para o estado $\hat{a}^\dagger |\psi\rangle$,

$$\begin{aligned}\hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a}^\dagger |\psi\rangle &= \hat{a}^\dagger ([\hat{a}, \hat{a}^\dagger] + \hat{a}^\dagger \hat{a}) |\psi\rangle = \hat{a}^\dagger (1 + \hat{a}^\dagger \hat{a}) |\psi\rangle = (n + 1) \hat{a}^\dagger |\psi\rangle \\ &\Rightarrow \hat{a}^\dagger |\psi\rangle \propto |n + 1\rangle \\ &\Rightarrow n + 1 = \langle n | \hat{a}^\dagger \hat{a} + [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] | n \rangle = C^2 \langle n + 1 | n + 1 \rangle \\ &\Rightarrow C = \sqrt{n + 1} .\end{aligned}\quad (2.46)$$

Portanto, este novo estado também é um autovetor $|n + 1\rangle$, mas com um número quântico aumentado de uma unidade. \hat{a}^\dagger e \hat{a} são operadores de criação e de aniquilação de um corpúsculo de energia

$$\boxed{\hat{a}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n + 1} |n + 1\rangle \quad \text{e} \quad \hat{a} |n\rangle = \sqrt{n} |n - 1\rangle} . \quad (2.47)$$

A representação matricial dos operadores de campo é

$$\hat{a}^\dagger = \sum_n \sqrt{n + 1} |n + 1\rangle \langle n| \quad \text{e} \quad \hat{a} = \sum_n \sqrt{n} |n - 1\rangle \langle n| . \quad (2.48)$$

Agora fica claro, que \hat{n} pode ser entendido como operador de número. O espectro de energia do oscilador harmônico é equidistante,

$$\boxed{E = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)} . \quad (2.49)$$

O estado com n quanta pode ser criado a partir do vácuo,

$$|n\rangle = \frac{\hat{a}^\dagger}{\sqrt{n}} |n - 1\rangle = \frac{\hat{a}^{\dagger n}}{\sqrt{n!}} |0\rangle . \quad (2.50)$$

O estado $|n\rangle$ se chama *estado de número* ou *estado de Fock*.

2.4.1.1 Incerteza em estados de Fock

Consideramos um OH de massa m e frequência angular ω preparado no estado estacionário $|n\rangle$ que consiste num autoestado do hamiltoniano \hat{H} com autovalor $(n + \frac{1}{2})\hbar\omega$. Definindo o comprimento característico do OH $a_{ho} = \sqrt{\hbar/m\omega}$, os operadores de aniquilação e criação podem ser escritos,

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\hat{x}}{a_{ho}} + i \frac{a_{ho}}{\hbar} \hat{p} \right) \quad \text{e} \quad \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\hat{x}}{a_{ho}} - i \frac{a_{ho}}{\hbar} \hat{p} \right) . \quad (2.51)$$

Portanto, os operadores posição e momento são,

$$\sqrt{2} \frac{1}{a_{ho}} \hat{x} = \hat{a} + \hat{a}^\dagger \quad \text{e} \quad \sqrt{2} i \frac{a_{ho}}{\hbar} \hat{p} = \hat{a} - \hat{a}^\dagger . \quad (2.52)$$

Os desvios quadráticos médios da posição \hat{x} e do momento \hat{p} são

$$\Delta x^2 = \langle n | \hat{x}^2 | n \rangle = \frac{a_{ho}^2}{2} \langle n | \hat{a}\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger | n \rangle = \frac{a_{ho}^2}{2} \langle n | 2\hat{n} + 1 | n \rangle = \frac{a_{ho}^2}{2} (2n + 1) \quad (2.53)$$

$$\Delta p^2 = \langle n | \hat{p}^2 | n \rangle = \frac{-\hbar^2}{2a_{ho}^2} \langle n | \hat{a}\hat{a} - \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger | n \rangle = \frac{-\hbar^2}{2a_{ho}^2} \langle n | -2\hat{n} - 1 | n \rangle = \frac{\hbar^2}{2a_{ho}^2} (2n + 1) . \quad (2.54)$$

A partir dos resultados do item anterior obtemos a relação de incerteza $\Delta x \Delta p$ para o OH no estado $|n\rangle$,

$$\Delta p \Delta x = \frac{\hbar}{2} (2n + 1) . \quad (2.55)$$

Exemplo 10 (Energia de localização): A energia mínima acima de zero do estado fundamental do oscilador harmônico, $E_0 = \hbar\omega/2$, é uma consequência direta do princípio de Heisenberg $\Delta x \Delta p \geq \hbar$, pois em analogia com o Exemplo 8 calculamos,

$$\frac{\langle p^2 \rangle}{2m} = \frac{\Delta p^2}{2m} > \frac{\hbar^2}{2m\Delta x^2} > \frac{\hbar^2}{2ma_{ho}^2} = \frac{\hbar\omega}{2} .$$

No caso de um campo eletromagnético essa energia se chama *flutuação do vácuo*.

2.4.2 Oscilador harmônico na representação espacial

Para simplificar a equação de Schrödinger na representação espacial,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m}{2} \omega^2 x^2 \right] \psi(x) = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \psi(x) , \quad (2.56)$$

usamos a escala $\tilde{x} \equiv x/a_{ho}$, onde $a_{ho} = \sqrt{\hbar/m\omega}$ é a extensão espacial do estado fundamental. Assim,

$$\begin{aligned} \frac{2}{\hbar\omega} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{d(a_{ho}\tilde{x})^2} + \frac{m}{2} \omega^2 (a_{ho}\tilde{x})^2 \right] \tilde{\psi}(\tilde{x}) &= \frac{2}{\hbar\omega} \left[-\frac{\hbar\omega}{2} \frac{d^2}{d\tilde{x}^2} + \frac{\hbar\omega}{2} \tilde{x}^2 \right] \tilde{\psi}(\tilde{x}) \\ &= \left[-\frac{d^2}{d\tilde{x}^2} + \tilde{x}^2 \right] \tilde{\psi}(\tilde{x}) = (2n + 1) \tilde{\psi}(\tilde{x}) . \end{aligned}$$

Agora, começamos buscando soluções assintóticas. Para $\tilde{x} \rightarrow \pm\infty$, isto é, quando a partícula entra na região classicamente proibida, podemos negligenciar a energia total da partícula,

$$\left[-\frac{d^2}{d\tilde{x}^2} + \tilde{x}^2 \right] \tilde{\psi}_\infty(\tilde{x}) \simeq 0 . \quad (2.57)$$

A solução dessa equação é $\tilde{\psi}_\infty(\tilde{x}) = Ce^{-\tilde{x}^2/2}$, pois

$$\left[-\frac{d^2}{d\tilde{x}^2} + \tilde{x}^2 \right] e^{-\tilde{x}^2/2} = -\frac{d}{d\tilde{x}} (-\tilde{x}) e^{-\tilde{x}^2/2} + \tilde{x}^2 e^{-\tilde{x}^2/2} = -\tilde{x}^2 e^{-\tilde{x}^2/2} + e^{-\tilde{x}^2/2} + \tilde{x}^2 e^{-\tilde{x}^2/2} = e^{-\tilde{x}^2/2} \simeq 0 . \quad (2.58)$$

Isso motiva o ansatz $\tilde{\psi}(\tilde{x}) = e^{-\tilde{x}^2/2} H(\tilde{x})$ para a equação diferencial completa (2.56),

$$\begin{aligned} \left[-\frac{d^2}{d\tilde{x}^2} + \tilde{x}^2 \right] e^{-\tilde{x}^2/2} H(\tilde{x}) &= -e^{-\tilde{x}^2/2} \frac{d^2 H(\tilde{x})}{d\tilde{x}^2} - 2 \frac{de^{-\tilde{x}^2/2}}{d\tilde{x}} \frac{dH(\tilde{x})}{d\tilde{x}} - \frac{d^2 e^{-\tilde{x}^2/2}}{d\tilde{x}^2} H(\tilde{x}) + \tilde{x}^2 e^{-\tilde{x}^2/2} H(\tilde{x}) \\ &= -e^{-\tilde{x}^2/2} \frac{d^2 H(\tilde{x})}{d\tilde{x}^2} - 2(-x) e^{-\tilde{x}^2/2} \frac{dH(\tilde{x})}{d\tilde{x}} + \left[-\tilde{x}^2 e^{-\tilde{x}^2/2} + e^{-\tilde{x}^2/2} \right] H(\tilde{x}) + \tilde{x}^2 e^{-\tilde{x}^2/2} H(\tilde{x}) \\ &\equiv (2n + 1) e^{-\tilde{x}^2/2} H(\tilde{x}) . \end{aligned} \quad (2.59)$$

Assim, as funções $H(\tilde{x})$ devem satisfazer a equação diferencial,

$$H''(\tilde{x}) = 2\tilde{x}H'(\tilde{x}) - 2nH(\tilde{x}) . \quad (2.60)$$

Podemos verificar que os polinômios de Hermite definidos por,

$$H_n(\tilde{x}) = (-1)^n e^{\tilde{x}^2} \frac{d^n}{d\tilde{x}^n} e^{-\tilde{x}^2} , \quad (2.61)$$

levam a equação diferencial para a formula de recursão,

$$H_{n+1}(\tilde{x}) = 2\tilde{x}H_n(\tilde{x}) - 2nH_{n-1}(\tilde{x}) , \quad (2.62)$$

que nós permite de facilmente calcular os polinômios,

$$H_0(\tilde{x}) = 1 \quad , \quad H_1(\tilde{x}) = 2\tilde{x} \quad , \quad H_2(\tilde{x}) = 4\tilde{x}^2 - 2 \quad , \quad \dots \quad (2.63)$$

Resumindo, a autofunção de um oscilador harmônico no estado de excitação n é,

$$\langle x|n\rangle = \psi_n(x) = C e^{-x^2/2a_{ho}^2} H_n(x/a_{ho}) , \quad (2.64)$$

onde a constante C é determinada pela condição de normalização, $\langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{m,n}$. As funções de Hermite, H_n , são encontradas em tabelas matemáticas. Aqui só mostraremos a representação gráfica de $|\psi|^2$ na Fig. 2.6. O Exc. 2.5.4.1 pede para avaliar o OH numa região classicamente proibida e no Exc. 2.5.4.2 calcularemos o espectro de um OH semi-harmônico.

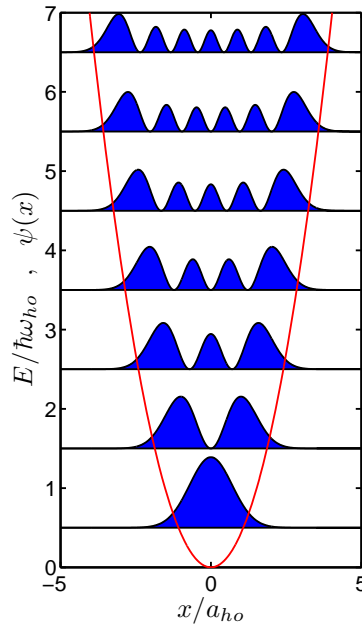


Figura 2.6: (Código: QA_Movimento_Harmonic.m) Funções de onda e energias no poço retangular.

2.4.3 Propriedades do oscilador harmônico

Anotamos que tem regiões em que $\psi(\tilde{x}) \neq 0$ apesar de $V(x) > E$. Isto é um efeito puramente quântico. Classicamente, não pode encontrar uma partícula quando a energia dela é embaixo do potencial.

Anotamos também que para números quânticos altos, $n \rightarrow \infty$, esperamos reproduzir as previsões clássicas, isto é,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} |\psi(x)|^2 = P_E(x) , \quad (2.65)$$

onde P_E é a densidade de probabilidade de encontrar a partícula oscilante no lugar x . A probabilidade de encontrar a partícula num intervalo dx perto do lugar x é facilmente calculada,

$$E = \frac{m}{2}v^2 + \frac{m}{2}\omega^2 x^2 \quad \Rightarrow \quad P_E(x)dx = \frac{t(x+dx) - t(x)}{T} = \frac{dx}{vT} = \frac{dx}{T} \frac{1}{\sqrt{2E/m - \omega^2 x^2}} . \quad (2.66)$$

Vemos que por altos valores da energia a função de onda se aproxima da expectativa clássica.

Já dizemos que só tem soluções para certas energias $E_n = \hbar\omega(2n+1)$. Consequentemente, os níveis de energia são equidistantes, $E_{n+1} - E_n = \hbar\omega$, como se tivesse uma caixa onde você bota

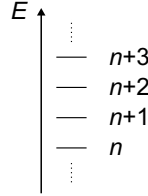


Figura 2.7: Escada de níveis.

dentro uma partícula com a energia $\hbar\omega$, é mais uma, etc. até ter n porções de energia. Esses partículas são chamados *fônon* no caso de vibrações de partículas massivas, e *fóton* no caso de um campo de radiação.

O fato que a distribuição da energia é a mesma que essa proposta por Planck pela radiação do corpo negro sugere o uso do oscilador harmônico para descrever a segunda quantização.

2.4.4 Oscilador harmônico multidimensional

O potencial harmônico 3D é dado por

$$V_{ho}(\mathbf{r}) = \frac{m}{2}\omega_x^2 x^2 + \frac{m}{2}\omega_y^2 y^2 + \frac{m}{2}\omega_z^2 z^2 . \quad (2.67)$$

Fazendo o ansatz

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z) , \quad (2.68)$$

podemos separar as direções espaciais e obtemos uma equação um-dimensional para cada coordenada, tal que as coordenadas podem ser consideradas separadamente. As energias são,

$$E_k = \hbar\omega_k(n + \frac{1}{2}) , \quad (2.69)$$

onde $k = x, y, z$.

2.4.5 Estados coerentes

2.4.5.1 Formula de Glauber

Uma formula bem útil, que utilizaremos depois é a *formula de Glauber* (ou de *Baker-Hausdorff*),

$$\boxed{e^{\hat{A}}e^{\hat{B}} = e^{\hat{A}+\hat{B}+[\hat{A},\hat{B}]/2}}, \quad (2.70)$$

válida quando operadores \hat{A} e \hat{B} comutam com o comutador deles, isto é $[\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] = [\hat{B}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0$.

Exemplo 11 (A formula de Baker-Hausdorff): Para provar a formula de Baker-Hausdorff, consideramos o operador,

$$\hat{G}(\tau) \equiv e^{\tau(\hat{A}+\hat{B})}e^{-\tau\hat{B}}e^{-\tau\hat{A}}.$$

A derivada é

$$\begin{aligned} \hat{G}'(\tau) &= (\hat{A} + \hat{B})e^{\tau(\hat{A}+\hat{B})}e^{-\tau\hat{B}}e^{-\tau\hat{A}} - e^{\tau(\hat{A}+\hat{B})}\hat{B}e^{-\tau\hat{B}}e^{-\tau\hat{A}} - e^{\tau(\hat{A}+\hat{B})}e^{-\tau\hat{B}}\hat{A}e^{-\tau\hat{A}} \\ &= e^{\tau(\hat{A}+\hat{B})} \left[\hat{A}e^{-\tau\hat{B}} - e^{-\tau\hat{B}}\hat{A} \right] e^{-\tau\hat{A}} = e^{\tau(\hat{A}+\hat{B})} \left[\hat{A} - e^{-\tau\hat{B}}\hat{A}e^{\tau\hat{B}} \right] e^{-\tau\hat{B}}e^{-\tau\hat{A}} \\ &= e^{\tau(\hat{A}+\hat{B})} \left[\hat{A} - \left(\hat{A} + [-\tau\hat{B}, \hat{A}] + \frac{1}{2!}[-\tau\hat{B}, [-\tau\hat{B}, \hat{A}]] + \dots \right) \right] e^{-\tau\hat{B}}e^{-\tau\hat{A}}, \end{aligned}$$

utilizando a formula (1.87). Se agora $[\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0 = [\hat{B}, [\hat{A}, \hat{B}]]$,

$$\hat{G}'(\tau) = e^{\tau(\hat{A}+\hat{B})}\tau[\hat{B}, \hat{A}]e^{-\tau\hat{B}}e^{-\tau\hat{A}} = -\tau[\hat{A}, \hat{B}]e^{\tau(\hat{A}+\hat{B})}e^{-\tau\hat{B}}e^{-\tau\hat{A}} = -\tau[\hat{A}, \hat{B}]\hat{G}(\tau).$$

A solução geral desta equação diferencial é,

$$\hat{G}(\tau) \equiv e^{-(\tau^2/2)[\hat{A}, \hat{B}]} \hat{G}(0).$$

Com $\hat{G}(0) = 1$ obtemos no ponto $\tau = 1$,

$$e^{\hat{A}+\hat{B}}e^{-\hat{B}}e^{-\hat{A}} = e^{-(1/2)[\hat{A}, \hat{B}]}.$$

2.4.5.2 Operador de deslocamento

Consideramos agora o operador de deslocamento

$$\hat{D}(\alpha) \equiv e^{\alpha\hat{a}^\dagger - \alpha^*\hat{a}}, \quad (2.71)$$

e tentaremos descobrir as suas propriedades.

$\hat{D}(\alpha)$ é um operador unitário. Pois utilizando a formula de Glauber, $e^{\hat{A}}e^{\hat{B}} = e^{\hat{A}+\hat{B}+[\hat{A}, \hat{B}]/2}$, temos

$$\begin{aligned} \hat{D}^\dagger(\alpha)\hat{D}(\alpha) &= e^{\alpha^*\hat{a} - \alpha\hat{a}^\dagger}e^{\alpha\hat{a}^\dagger - \alpha^*\hat{a}} = e^{\alpha^*\hat{a} - \alpha\hat{a}^\dagger + \alpha\hat{a}^\dagger - \alpha^*\hat{a} + [\alpha^*\hat{a} - \alpha\hat{a}^\dagger, \alpha\hat{a}^\dagger - \alpha^*\hat{a}]/2} \\ &= e^{[\alpha^*\hat{a} - \alpha\hat{a}^\dagger, \alpha\hat{a}^\dagger - \alpha^*\hat{a}]/2} = e^{[\alpha^*\hat{a}, \alpha\hat{a}^\dagger]/2 + [-\alpha\hat{a}^\dagger, \alpha\hat{a}^\dagger]/2 + [\alpha^*\hat{a}, -\alpha^*\hat{a}]/2 + [-\alpha\hat{a}^\dagger, -\alpha^*\hat{a}]/2} \\ &= e^{|\alpha|^2[\hat{a}, \hat{a}^\dagger]/2 + |\alpha|^2[\hat{a}^\dagger, \hat{a}]/2} = e^0 = \hat{1}. \end{aligned} \quad (2.72)$$

Podemos reescrever o operador de deslocamento assim:

$$\hat{D}(\alpha) = e^{\alpha\hat{a}^\dagger - \alpha^*\hat{a}} = e^{\alpha\hat{a}^\dagger}e^{-\alpha^*\hat{a}}e^{-[\alpha\hat{a}^\dagger, -\alpha^*\hat{a}]/2} = e^{\alpha\hat{a}^\dagger}e^{-\alpha^*\hat{a}}e^{|\alpha|^2[\hat{a}^\dagger, \hat{a}]/2} = e^{\alpha\hat{a}^\dagger}e^{-\alpha^*\hat{a}}e^{-|\alpha|^2/2}. \quad (2.73)$$

O estado obtido da atuação do operador $\hat{D}(\alpha)$ no estado fundamental é

$$\begin{aligned} |\alpha\rangle &\equiv \hat{D}(\alpha)|0\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} e^{\alpha\hat{a}^\dagger} e^{-\alpha^*\hat{a}}|0\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha\hat{a}^\dagger)^n}{n!}|0\rangle \\ &= e^{-|\alpha|^2/2} \left(1 + \alpha\hat{a}^\dagger + \frac{(\alpha\hat{a}^\dagger)^2}{2!} + \dots \right) |0\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \left(|0\rangle + \frac{\alpha}{1!}\sqrt{1}|1\rangle + \frac{\alpha^2}{2!}\sqrt{2}|2\rangle + \dots \right) \\ &= e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}|n\rangle. \end{aligned} \quad (2.74)$$

Aplicando o operador de descida \hat{a} sobre o estado $|\alpha\rangle$,

$$\hat{a}|\alpha\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \hat{a}|n\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \sqrt{n}|n-1\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{(n-1)!}}|n-1\rangle = \alpha|\alpha\rangle. \quad (2.75)$$

Também podemos escrever

$$\langle\alpha|\hat{a}^\dagger = (\hat{a}|\alpha\rangle)^\dagger = (\alpha|\alpha\rangle)^\dagger = \langle\alpha|\alpha^*.$$

O estado $|\alpha\rangle$ é chamado de *estado coerente* ou de *estado de Glauber*.

2.4.5.3 Incerteza em estados de Glauber

O OH seja preparado no estado $|\alpha\rangle$. Os valores esperados das observáveis $\hat{x} \equiv \frac{a_{ho}}{\sqrt{2}}(\hat{a}^\dagger + \hat{a})$ e $\hat{p} \equiv \frac{i\hbar}{a_{ho}\sqrt{2}}(\hat{a}^\dagger - \hat{a})$ são,

$$\frac{\sqrt{2}}{a_{ho}}\langle\alpha|\hat{x}|\alpha\rangle = \langle\alpha|\hat{a} + \hat{a}^\dagger|\alpha\rangle = \alpha + \alpha^* \quad \text{e} \quad \frac{ia_{ho}\sqrt{2}}{\hbar}\langle\alpha|\hat{p}|\alpha\rangle = \langle\alpha|\hat{a} - \hat{a}^\dagger|\alpha\rangle = \alpha - \alpha^*. \quad (2.76)$$

Com isso, os valores esperados das quadraturas ficam,

$$\begin{aligned} \frac{2}{a_{ho}^2}\langle\alpha|\hat{x}^2|\alpha\rangle &= \langle\alpha|(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^2|\alpha\rangle = \langle\alpha|\hat{a}\hat{a} + 1 + 2\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger|\alpha\rangle \\ &= \alpha^2 + 1 + 2|\alpha|^2 + \alpha^{*2} = 1 + (\alpha + \alpha^*)^2 = 1 + \frac{2}{a_{ho}^2}\langle\alpha|\hat{x}|\alpha\rangle^2 \\ -\frac{a_{ho}^2}{\hbar^2}\langle\alpha|\hat{p}^2|\alpha\rangle &= \langle\alpha|(\hat{a} - \hat{a}^\dagger)^2|\alpha\rangle = \langle\alpha|\hat{a}\hat{a} - 1 - 2\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger|\alpha\rangle \\ &= \alpha^2 - 1 - 2|\alpha|^2 + \alpha^{*2} = -1 + (\alpha - \alpha^*)^2 = -1 - \frac{2a_{ho}^2}{\hbar^2}\langle\alpha|\hat{p}|\alpha\rangle^2. \end{aligned} \quad (2.77)$$

As incertezas definidas em (1.63) ficam,

$$\Delta x^2 = \langle\alpha|\hat{x}^2|\alpha\rangle - \langle\alpha|\hat{x}|\alpha\rangle^2 = \frac{a_{ho}^2}{2} \quad \text{e} \quad \Delta p^2 = \langle\alpha|\hat{p}^2|\alpha\rangle - \langle\alpha|\hat{p}|\alpha\rangle^2 = \frac{\hbar^2}{2a_{ho}^2}. \quad (2.78)$$

E finalmente a relação de Heisenberg,

$$\Delta p \Delta x = \frac{\hbar}{2}. \quad (2.79)$$

Comparando com a relação de incerteza (2.55) derivada para estados de Fock, concluímos que a incerteza sempre é *mínima* para estados de Glauber. Neste sentido os estados de Glauber são aqueles que mais se aproximam aos estados clássicos caracterizados pela ausência de incerteza.

2.4.5.4 Ortogonalidade dos estados de Glauber

Os estados de Glauber não são ortogonais, pois

$$|\langle \alpha | \beta \rangle|^2 = e^{-|\alpha - \beta|^2} . \quad (2.80)$$

Deixamos a demonstração para o Exc. 2.5.4.3, mas notamos já que para $|\alpha - \beta| \gg 0$ os estados são aproximadamente ortogonais. A razão disso é, que as respectivas distribuições de populações $|c_{\alpha n}|^2$ e $|c_{\beta n}|^2$ não se sobrepõem e assim não interferem.

2.4.6 Evolução temporal do oscilador harmônico

Aqui estudamos a evolução temporal de uma distribuição de populações num oscilador harmônico. A solução formal da equação de Schrödinger é,

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\hat{H}t/\hbar} |\psi(0)\rangle . \quad (2.81)$$

Como o hamiltoniano é diagonal na base $|n\rangle$,

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{n} + \frac{1}{2} \right) . \quad (2.82)$$

podemos escrever,

$$e^{-i\hat{H}t/\hbar} = \sum_n |n\rangle e^{-i\omega t(n+1/2)} \langle n| . \quad (2.83)$$

Se o estado inicial é $|\psi(0)\rangle = \sum_m c_m |m\rangle$, o estado final será,

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \sum_n |n\rangle e^{-i\omega t(n+1/2)} \langle n | \psi(0) \rangle = \sum_n e^{-i\omega t(n+1/2)} c_n |n\rangle \\ \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle &= \sum_m \langle m | e^{i\omega t(m+1/2)} c_m^* | \hat{A} | \sum_n e^{-i\omega t(n+1/2)} c_n |n\rangle = \sum_{m,n} c_m^* c_n e^{i\omega t(m-n)} \langle m | \hat{A} | n \rangle . \end{aligned} \quad (2.84)$$

Se o oscilador está inicialmente num autoestado, $|\psi(0)\rangle = |k\rangle$,

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\omega t(k+1/2)} |k\rangle \quad \text{e} \quad \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle = \langle k | \hat{A} | k \rangle , \quad (2.85)$$

o estado permanece estacionário. Movimento precisa de elementos não-diagonais de \hat{A} .

Uma outra observação é que as populações não mudam, mesmo no caso de uma superposição inicial, pois

$$P_k(t) = |\langle k | \psi(t) \rangle|^2 = |e^{-i\omega t(k+1/2)} c_k|^2 = |c_k|^2 . \quad (2.86)$$

Concluimos que

- movimento de uma observável \hat{A} é possível, mas somente devido às *variações dos fatores de fase*;
- para realizar transições entre os estados vibracionais é preciso *perturbar o oscilador*, e.g. por campos de radiação eletromagnética.

Exemplo 12 (Movimento de um oscilador harmônico): Consideramos agora alguns exemplos específicos. Se a observável é o hamiltoniano e o estado inicial uma superposição arbitrária,

$$\langle \psi(t) | \hat{H} | \psi(t) \rangle = \hbar\omega \sum_{m,n} c_m^* c_n e^{i\omega t(m-n)} \langle m | \hat{n} + \frac{1}{2} | n \rangle = \hbar\omega \sum_n |c_n|^2 \left(n + \frac{1}{2} \right) .$$

Isto é, a energia total do oscilador é a soma das energias dos estados ponderadas com as populações daqueles estados. No caso do operador posição,

$$\begin{aligned}\langle \psi(t) | \hat{x} | \psi(t) \rangle &= \frac{a_{ho}}{\sqrt{2}} \sum_{m,n} c_m^* c_n e^{i\omega t(m-n)} \langle m | \hat{a} + \hat{a}^\dagger | n \rangle \\ &= \frac{a_{ho}}{\sqrt{2}} \sum_n (c_{n-1}^* c_n e^{-i\omega t} \sqrt{n} + c_{n+1}^* c_n e^{i\omega t} \sqrt{n+1}) \\ &\xrightarrow{m,n \rightarrow \infty} a_{ho} \sqrt{2} \sum_n \sqrt{n} |c_n|^2 \cos \omega t .\end{aligned}$$

Isto é, a partícula só pode oscilar, se existem populações em estados consecutivos. Se isso não é o caso, $\langle \psi(t) | \hat{x} | \psi(t) \rangle = 0$. A frequência de oscilação é sempre ω , independente da energia da partícula. Os Excs. 2.5.4.4 e 2.5.4.5 analisam a evolução temporal de osciladores sujeitos a uma perturbação súbita.

2.4.7 Quantização do campo eletromagnético

Historicamente a quantização da luz por Max Planck (também chamada *segunda quantização*) foi a primeira. Essa quantização resolveu o problema da divergência ultravioleta e explicou o efeito foto elétrico. A quantização do átomo por Niels Bohr (também chamada *primeira quantização*) explicou a estrutura interna do átomo.

O operador do campo elétrico de um modo de laser é dado por

$$\hat{E} = iE_m [\hat{a} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-i\omega t} - \hat{a}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}+i\omega t}] , \quad (2.87)$$

onde $E_m = \sqrt{\hbar\omega/2\varepsilon_0 V}$ e V é o volume do modo. O Exc. 2.5.4.6 pede para calcular os valores

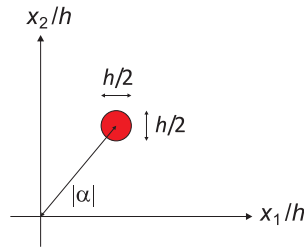


Figura 2.8: Visualização dos estados de Glauber. Aqui, $\hat{x}_1 \equiv \hat{a} + \hat{a}^\dagger$ e $\hat{x}_2 \equiv i(\hat{a} - \hat{a}^\dagger)$.

esperados $\langle \hat{E} \rangle$ e $\Delta \hat{E}$.

As vezes é conveniente representar o campo da luz pelas quadraturas. Com a definição $\hat{a} \equiv \hat{x}_1 + i\hat{x}_2$, onde $\hat{x}_{1,2}$ são operadores não comutandos ($[\hat{x}_1, \hat{x}_2] = i/2$), podemos reescrever o campo,

$$\hat{E} = -2E_m [\hat{x}_1 \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) + \hat{x}_2 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] . \quad (2.88)$$

A relação de incerteza de Heisenberg requer

$$\Delta x_1 \Delta x_2 \geq \frac{1}{4} . \quad (2.89)$$

Para estados coerentes, $\Delta x_1 = \Delta x_2 = \frac{1}{2}$.

2.5 Exercícios

2.5.1 Movimento translacional

2.5.2 Potencial retangular

2.5.2.1 Ex: Partícula numa caixa

Obtenha as funções de onda e os níveis de energia associados de uma partícula confinada em uma caixa, em que $V(x) = 0$ para $0 \leq x \leq l$ e $V(x) = \infty$ sonst.

2.5.2.2 Ex: Partícula numa caixa bidimensional

Obtenha as funções de onda e os níveis de energia associados de uma partícula confinada em uma caixa bidimensional, no qual a partícula é confinada a uma superfície retangular com dimensões L_1 na direção x e L_2 na direção y , $V(x, y) = 0$ para $0 \leq x \leq L_1$ e $0 \leq y \leq L_2$ e $V(x, y) = \infty$ senão.

2.5.2.3 Ex: Partícula no poço

Obtenha as energias dos estados ligados de uma partícula no poço de potencial em que $V(x) = \infty$ para $x < 0$, $V(x) = -V_0$ para $0 \leq x \leq L/2$ e $V(x) = 0$ para $x > L/2$. Compare os valores obtidos com aqueles do poço simétrico discutido na Sec. 2.2.4 e com o poço com paredes infinitamente altas discutido na Sec. 2.2.1.

2.5.3 Barreira de potencial

2.5.3.1 Ex: Barreira de energia

Considere que uma partícula com energia E seja lançada (na direção \hat{e}_x) de encontro a uma barreira de energia potencial de altura e largura finitas, tal que $V(x) = 0$ para $x < 0$ ou $x > L$ e $V(x) = V_0$ para $0 \leq x \leq L$.

- Obtenha os coeficientes de reflexão R e transmissão T para o caso em que $E > V_0$. Discuta o resultado.
- Faça o mesmo para o caso $E < V_0$.

2.5.3.2 Ex: Tunelamento

Um átomo de rubídio-87 se move no espaço livre (região 0) com a velocidade $v = 1$ cm/s (vide esquema). De repente ele encontra um desnível com a profundidade $V_1 = -k_B \cdot 1\mu\text{K}$.

- Qual é o comprimento de onda de Broglie da partícula na região 1?
- Agora o átomo encontra uma barreira de altura $V_2 = -V_1$. Qual é a probabilidade para a partícula entrar na região 2?
- Qual é a probabilidade de encontrar a partícula dentro da região 2 até uma profundidade $x_2 = 10$ nm?

2.5.3.3 Ex: Colisões

Uma *colisão* entre partículas atrativas ou repulsivas pode ser descrita como um espalhamento unidimensional pela equação de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + \alpha\delta(x)\psi(x) = E\psi(x) .$$

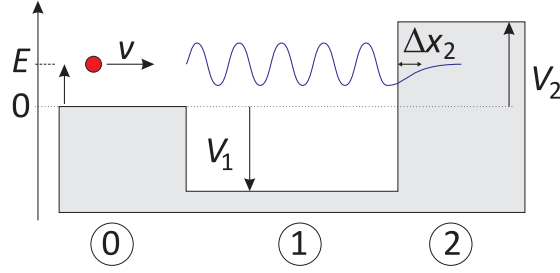


Figura 2.9: Partícula num paisagem de potencial.

O espectro de energia pode ser um espectro discreto de estados ligados e um contínuo de estados livres. Calcule o coeficiente de transmissão para o caso de uma partícula com energia E lançada de encontro à barreira de energia potencial $V(x) = \alpha\delta(x)$. O resultado se altera para o caso em que $V(x) = -\alpha\delta(x)$, com $\alpha > 0$? Para esta última energia potencial, encontre a energia do estado ligado da partícula e sua correspondente função de onda.

2.5.4 Oscilador harmônico

2.5.4.1 Ex: Estado fundamental do oscilador harmônico

Igualando a energia do estado fundamental do OH quântico àquela do seu análogo clássico, obtenha a elongação máxima x_m . Agora, sabendo que a função de onda do estado fundamental é proporcional à gaussiana $\psi_0 \propto e^{-x^2/2x_m^2}$, obtenha a expressão para a probabilidade de se encontrar o OH fora dos limites clássicos e estime o seu valor.

2.5.4.2 Ex: Partícula num poço semi-harmônico

Encontre os níveis de energia de uma partícula num poço de energia potencial da forma $V(x) = \infty$ para $x < 0$ e $V(x) = \frac{m\omega^2 x^2}{2}$ para $x > 0$. Qual é a paridade dos estados permitidos?

2.5.4.3 Ex: Oscilador harmônico e estado coerente

- Verifica a ortogonalidade para um oscilador harmônico num estado de Glauber.
- Mostre $\langle \alpha | \hat{n} | \alpha \rangle = |\alpha|^2$, $\langle \alpha | \hat{n}^2 | \alpha \rangle = |\alpha|^4 + |\alpha|^2$ e $\Delta \hat{n} = |\alpha|$.
- Qual é a população do estado $|n\rangle$ de um oscilador harmônico num estado de Glauber?

2.5.4.4 Ex: Vibração de um oscilador harmônico

Considere um OH de massa m e frequência angular ω . No tempo $t = 0$ o estado do oscilador é $|\psi(0)\rangle = \sum_n c_n |n\rangle$, onde $|n\rangle$ são os estados estacionários do OH com energia $(n + 1/2)\hbar\omega$.

- Qual é a probabilidade P para que uma medida da energia do OH, realizada num tempo arbitrário $t > 0$, resulte ser maior que $2\hbar\omega$? Para o caso em que $P = 0$, quais são os coeficientes c_n não nulos?
- De agora em diante, assuma que somente c_0 e c_1 sejam não nulos. Escreva a condição de normalização para $|\psi(0)\rangle$ e o valor médio $\langle \hat{H} \rangle$ da energia em termos de c_0 e c_1 . Com o requerimento adicional $\langle \hat{H} \rangle = \hbar\omega$, calcule $|c_0|^2$ e $|c_1|^2$.
- Dado que o vetor de estado normalizado $|\psi(0)\rangle$ é definido a menos de um fator de fase global, determinamos este fator através da escolha dos coeficientes c_0 real e positivo e $c_1 = |c_1|e^{i\theta}$. Assumindo $\langle \hat{H} \rangle = \hbar\omega$ e $\langle \hat{x} \rangle = \frac{1}{2}\sqrt{\hbar/m\omega}$, calcule θ .

d. Com $|\psi(0)\rangle$ determinado (conforme o item anterior), escreva $|\psi(t)\rangle$ para $t > 0$ e calcule o valor de θ neste tempo t . Deduza o valor médio $\langle \hat{x} \rangle(t)$ da posição no tempo t .

2.5.4.5 Ex: Oscilador harmônico deslocado

Considere um OH de massa m , frequência angular ω e carga elétrica q imerso num campo elétrico uniforme e paralelo ao eixo \hat{e}_x de deslocamento do oscilador.

- Obtenha as energias dos estados estacionários do OH e mostre como obter os correspondentes autoestados.
- Calcule os valores esperados $\langle x \rangle$ e $\langle p \rangle$ para o oscilador deslocado usando estados de Glauber ou superposições arbitrárias de estados (mais complicado).
- Agora, o campo eletrizo seja desligado de repente. Calcule a evolução temporal do oscilador.

2.5.4.6 Ex: Estado de Glauber

Calcule $\langle \hat{E} \rangle$ e $\Delta \hat{E}$.

Capítulo 3

Rotações / Potenciais centrais

3.1 Partícula num potencial central

Muitos potenciais não têm simetria cartesiana. Felizmente, muitos problemas têm algum tipo de simetria, cilíndrica, esférica ou periódica. Aqueles com simetria cilíndrica ou esférica podem ser resolvidos por separação das coordenadas curvilíneas, como mostraremos no seguinte. Particularmente importante são potenciais esféricos causados por forças centrais, por exemplo, a força de Coulomb entre o próton e o elétron no átomo de hidrogênio.

3.1.1 Transformação em coordenadas relativas

O átomo de hidrogênio representa um *problema de dois corpos*. Consideramos as duas massas $m_{1,2}$ do próton e do elétron separadas por uma distância \mathbf{r} e interagindo através de um potencial $V(\mathbf{r})$. O hamiltoniano é

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_1} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 + \frac{-\hbar^2}{2m_2} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) , \quad (3.1)$$

onde $\mathbf{R}_{1,2}$ são as posições do próton e do elétron. Para começar, a equação de Schrödinger dependente do tempo

$$\hat{H}\Xi(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = i\hbar \frac{d}{dt} \Xi(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) , \quad (3.2)$$

torna-se estacionária com o ansatz $\Xi(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Xi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) e^{-iE_{tot}t/\hbar}$,

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_1} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 + \frac{-\hbar^2}{2m_2} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \right] \Xi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E_{tot} \Xi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) . \quad (3.3)$$

Agora, transformamos para o sistema de centro-de-massa com o ansatz para a função de onda total $\Xi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^{-i\mathbf{P}\cdot\mathbf{R}/\hbar} \Psi(\mathbf{r})$ com $\mathbf{R} \equiv \frac{m_1}{M} \mathbf{r}_1 + \frac{m_2}{M} \mathbf{r}_2$ e $\mathbf{r} \equiv \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, introduzindo a abreviação $M = m_1 + m_2$. Isto corresponde à um produto de uma onda plana, descrevendo o movimento linear do centro das massas, e uma função de onda radial, que descreve o movimento relativo dos átomos:

$$\begin{aligned} E_{tot} \Xi(\mathbf{r}) &= \frac{-\hbar^2}{2m_1} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 e^{-i\mathbf{P}\cdot\mathbf{R}/\hbar} \Psi(\mathbf{r}) + \frac{-\hbar^2}{2m_2} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 e^{-i\mathbf{P}\cdot\mathbf{R}/\hbar} \Psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_1} e^{-i\mathbf{P}\cdot\mathbf{R}/\hbar} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 \Psi(\mathbf{r}) - \frac{\hbar^2}{2m_2} e^{-i\mathbf{P}\cdot\mathbf{R}/\hbar} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 \Psi(\mathbf{r}) \\ &\quad + \frac{i\hbar\mathbf{P}}{M} e^{-i\mathbf{P}\cdot\mathbf{R}/\hbar} [\nabla_{\mathbf{r}_1} + \nabla_{\mathbf{r}_2}] \Psi(\mathbf{r}) + \frac{\mathbf{P}^2}{2M} e^{-i\mathbf{P}\cdot\mathbf{R}/\hbar} \Psi(\mathbf{r}) . \end{aligned} \quad (3.4)$$

Utilizando $\nabla_{r_1} = -\nabla_{r_2} = \nabla_r$ o terceiro termo se cancela, tal que,

$$\frac{P^2}{2M}\Psi(\mathbf{r}) + \frac{-\hbar^2}{2m_1}\nabla_r^2\Psi(\mathbf{r}) + \frac{-\hbar^2}{2m_2}\nabla_r^2\Psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) = E_{tot}\Psi(\mathbf{r}) . \quad (3.5)$$

Subtraindo a energia do movimento do centro de massa com $E = E_{tot} - \frac{P^2}{2M}$ e introduzindo a abreviação $m^{-1} = m_1^{-1} + m_2^{-1}$, obtemos finalmente

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) . \quad (3.6)$$

3.1.2 Partícula num potencial cilíndrico

A equação (3.6) é tridimensional, pois $\Psi(\mathbf{r})$ é um *campo escalar* e o operador de momento em coordenadas cartesianas é dado por

$$\nabla_r^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} . \quad (3.7)$$

No entanto, em algumas situações, a simetria do sistema permite reduzir a dimensionalidade similarmente aos casos do poço de potencial e o oscilador harmônico tridimensional. Vamos agora discutir os casos de simetria cilíndrica e esférica.

Elétrons em campos magnéticos são sujeitos á força de Lorentz que mante eles num movimento de rotação. Podemos reescrever o operador de momento em coordenadas cilíndricas,

$$x = \rho \cos \varphi \quad , \quad y = \rho \sin \varphi \quad , \quad z = z , \quad (3.8)$$

como

$$\nabla_r^2 = \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} . \quad (3.9)$$

Agora, com a suposição que o potencial somente depende de r , podemos tentar o ansatz $\Psi(\mathbf{r}) = R(\rho)\xi(\varphi)\zeta(z)$,

$$\frac{1}{R(\rho)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + V(\rho) \right) \right] R(\rho) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\zeta(z)} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \zeta(z) - \frac{\hbar^2}{2m\rho^2} \frac{1}{\xi(\varphi)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \xi(\varphi) = E . \quad (3.10)$$

Primeiramente separamos o movimento axial,

$$-\frac{\zeta''}{\zeta} = const \equiv \frac{2mE_z}{\hbar^2} , \quad (3.11)$$

a solução desta equação sendo uma superposição de duas ondas planas contrapropagantes ao longo do eixo z , $\zeta(z) = Ae^{ik_z z} + Be^{-ik_z z}$. Agora separamos o movimento azimutal,

$$\frac{\rho^2}{R(\rho)} \frac{\partial R(\rho)^2}{\partial \rho^2} + \frac{\rho}{R(\rho)} \frac{\partial R(\rho)}{\partial \rho} + \frac{2m\rho^2}{\hbar^2} [E - V(\rho)] - k_z^2 = -\frac{\xi'}{\xi} = const \equiv m_\varphi^2 . \quad (3.12)$$

A solução da equação é $\xi(\varphi) = Ce^{im_\varphi \varphi} + De^{-im_\varphi \varphi}$. Finalmente, temos a equação radial,

$$\frac{1}{R(\rho)} \frac{\partial R(\rho)^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho R(\rho)} \frac{\partial R(\rho)}{\partial \rho} - \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(\rho)] - k_z^2 - \frac{m_\varphi^2}{\rho^2} = 0 , \quad (3.13)$$

com o potencial efetivo $V_{ef} = \frac{m}{2}\omega^2\rho^2 + \frac{\hbar^2 m_\varphi^2}{2m\rho^2}$. Para um potencial homogêneo, $V(\rho) = V_0$, a solução será uma superposição de funções de Bessel.

Exemplo 13 (Rotor rígido em coordenadas cilíndricas): Para dar um exemplo, desconsideramos o potencial, $V(\rho) = 0$, e consideramos uma órbita com raio constante da partícula, $\rho = \text{const}$ tal que $R'(\rho) = 0$. Neste caso, só precisamos tratar o movimento orbital descrito pela parte direita da Eq. (3.12). Para a solução desta equação, $\xi(\varphi) = Ae^{im_\varphi\varphi}$, ser bem-definida, precisamos $\xi(\varphi) = \xi(\varphi + 2\pi)$. Isso implica,

$$m_\varphi = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

e

$$E_\varphi = \frac{\hbar^2 m_\varphi^2}{2m\rho^2}.$$

As energias permitidas $E_{m_\varphi} = E_\varphi$ podem ser obtidas acionando o hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2},$$

com o momento de inércia $I = m\rho^2$ sobre a função de onda azimutal $\xi(\varphi)$. Definimos agora o operador,

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Esse operador age sobre a função de onda ξ da maneira seguinte,

$$\hat{l}_z \xi(\varphi) = \hbar m_\varphi \xi(\varphi).$$

É fácil mostrar que as funções de onda com diferentes valores m_l são ortogonais.

Note: 1. O estado $m_\varphi = 0$ tem zero energia; isto é, não tem energia do ponto zero. 2. A partícula está delocalizada no anel de raio r : $\Delta l_z \Delta \sin \varphi \geq \frac{\hbar}{2} |\langle \cos \varphi \rangle|$.

3.1.3 Hamiltoniano em coordenadas esféricas

Podemos reescrever o operador de momento em coordenadas esféricas,

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi, \quad y = r \sin \vartheta \sin \varphi, \quad z = r \cos \vartheta, \quad (3.14)$$

como

$$\nabla_r^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{\hbar^2} \quad \text{onde} \quad \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{\hbar^2} \equiv \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}, \quad (3.15)$$

e uma abreviação chamada de legendiano. Para um potencial isotrópico, $V(\mathbf{r}) = V(r)$, podemos tentar o ansatz $\Psi(\mathbf{r}) = R(r)Y(\vartheta, \varphi)$ para resolver a equação de Schrödinger (3.6),

$$\frac{r^2}{R(r)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + V(r) - E \right] R(r) = \frac{-1}{2m} \frac{\hat{\mathbf{L}}^2 Y(\vartheta, \varphi)}{Y(\vartheta, \varphi)} = \text{const} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \ell(\ell+1), \quad (3.16)$$

onde escolhemos uma constante de separação, $\ell(\ell+1)$, a significação da qual aprenderemos em breve. Consideramos só a parte angular,

$$\boxed{\hat{\mathbf{L}}^2 Y(\vartheta, \varphi) = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y(\vartheta, \varphi)}, \quad (3.17)$$

e fazemos mais um ansatz de separação, $Y(\vartheta, \varphi) = \Theta(\vartheta)\Phi(\varphi)$,

$$\sin^2 \vartheta \left(\frac{1}{\Theta(\vartheta)} \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) \Theta(\vartheta) + \ell(\ell+1) \right) = -\frac{1}{\Phi(\varphi)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \Phi(\varphi) = \text{const} \equiv m^2, \quad (3.18)$$

onde escolhemos uma constante de separação, m^2 . Introduzindo outra abreviação

$$\hat{L}_z \equiv \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad (3.19)$$

a equação azimutal adota a forma

$$\boxed{\hat{L}_z \Phi(\varphi) = \hbar m \Phi(\varphi)}. \quad (3.20)$$

Como no caso do potencial cilíndrico, a solução da *equação azimutal* é, utilizando a normalização

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}, \quad (3.21)$$

com o *número quântico magnético* $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

A *equação polar*,

$$\frac{1}{\Theta(\vartheta)} \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \Theta(\vartheta) + \ell(\ell + 1) = \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta}, \quad (3.22)$$

se chama equação diferencial de Legendre e pode ser resolvida por uma série de potências em $\cos^k \vartheta$. Para $m = 0$, as soluções são os *polinômios de Legendre*, $P_\ell(\cos \vartheta)$ com

$$P_\ell(z) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \frac{d^\ell}{dz^\ell} [(z^2 - 1)^\ell]. \quad (3.23)$$

Os primeiros polinômios são,

$$P_0(z) = 1, \quad P_1(z) = z, \quad P_2(z) = \frac{1}{2}(3z^2 - 1), \quad P_3(z) = \frac{1}{2}(5z^3 - 3z). \quad (3.24)$$

Para $m > 0$, as soluções são os polinômios associados,

$$P_\ell^m(z) = (-1)^m (1 - z^2)^{m/2} \frac{d^m}{dz^m} P_\ell(z) = \frac{(-1)^m}{2^\ell \ell!} (1 - z^2)^{m/2} \frac{d^{\ell+m}}{dz^{\ell+m}} [(z^2 - 1)^\ell] \quad (3.25)$$

$$P_\ell^{-m}(z) = (-1)^m \frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!} P_\ell^m(z).$$

A função polar ainda deve ser normalizada,

$$\Theta_\ell^m(\vartheta) = P_\ell^m(\cos \vartheta) \sqrt{\frac{2\ell + 1}{2} \frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!}}. \quad (3.26)$$

As funções $Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$ são as *harmônicos esféricos*. Eles formam um sistema ortonormal,

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{\ell' m'}^*(\vartheta, \varphi) Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \delta_{\ell' \ell} \delta_{m' m}. \quad (3.27)$$

Soluções finitas só existem, quando o *número quântico do momento angular* e $\ell = 0, 1, \dots$ e para $|m| \leq \ell$.

As soluções da parte angular da equação de Schrödinger do átomo de hidrogênio são finalmente,

$$\boxed{Y_{\ell m}(\vartheta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} P_\ell^m(\cos \vartheta) \sqrt{\frac{2\ell + 1}{2} \frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!}} e^{im\phi}}. \quad (3.28)$$

Os harmônicos esféricos são simultaneamente autofunções dos operadores \mathbf{L}^2 , como pode ser visto na Eq. (3.17), e do operador L_z conforme a Eq. (3.20). As quantidades representadas pelos operadores quânticos $\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z$ são conservadas no sistema do hidrogênio. A conservação do momento angular deve-se à simetria esférica do potencial de Coulomb.

Verificaremos a paridade dos harmônicos esféricos no Exc. 3.4.1.1.

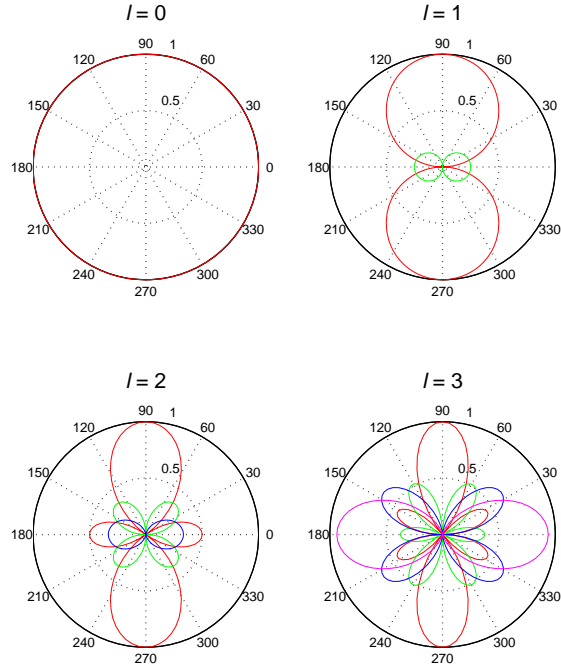


Figura 3.1: (Code: AM_Hidrogenoido_Legendre.m) Funções de onda angulares. Mostradas são os polinômios de Legendre $P_\ell^m(\cos \vartheta)$ para $\ell = 0, 1, 2, 3$ e $m = 0, \dots, \ell$.

3.1.4 Separação do movimento radial

Na Sec. 3.1.3 derivamos, depois de ter separado o movimento do centro-de-massa (ou seja do núcleo pesado) e as coordenadas angulares a equação radial (3.16) descrevendo a componente radial do movimento do elétron,

$$\frac{1}{R(r)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + V(r) - E \right] R(r) = -\frac{\mathbf{L}^2}{2mr^2}, \quad (3.29)$$

Agora fazemos a substituição $R(r) = u(r)/r$ e a equação radial fica,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\mathbf{L}^2}{2mr^2} + V(r) \right] u(r) = Eu(r). \quad (3.30)$$

Essa equação é bem similar á uma equação de Schrödinger unidimensional, só que aparece um potencial adicional que se chama *potencial centrifugal*,

$$V_\ell(r) \equiv \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2}. \quad (3.31)$$

Por exemplo, para o potencial de um elétron orbitando um próton temos,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} - E \right] u_{E\ell}(r) = 0. \quad (3.32)$$

Discutiremos está equação intensamente no âmbito da discussão do átomo de hidrogênio.

No Exc. 3.4.1.2 derivamos a equação de Gross-Pitaevskii radial para um condensado de Bose-Einstein aprisionado num potencial esférico. No Exc. 3.4.1.3 estudaremos partículas dentro de um potencial central de profundidade nula, nos Excs. 3.4.1.4 e 3.4.1.5 consideramos poços de potenciais esféricos 3D e no Exc. 3.4.1.6 um potencial esférico harmônico.

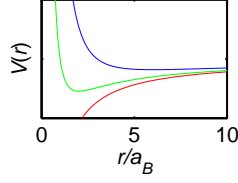


Figura 3.2: (Code: AM_Hidrogenoido_Centrifugal.m) Soma de um potencial coulombiano e um potencial centrífuga para $\ell = 0$ (curva inferior), $\ell = 1$ (curva no meio) e $\ell = 2$ (curva superior).

Exemplo 14 (Rotor rígido em coordenadas esféricas): Continuamos a discussão do rotor rígido do exemplo 13, agora em coordenadas esféricas. No caso que a órbita da partícula é fixo a um raio R , podemos negligenciar a energia cinética devido ao movimento radial e o potencial, ambos sendo constantes. Nesse caso a equação de Schrödinger radial é

$$\left[\frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} \right] u_{E\ell} = E_{\ell} u_{E\ell} .$$

As energias do *rotor rígido* são

$$E_{\ell} = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2I} ,$$

com o *momento de inércia* $I = mR^2$.

3.2 Momento angular

3.2.1 Operador do momento angular orbital

A definição do *momento angular orbital* é adotada da mecânica clássica:

$$\hat{\mathbf{l}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\nabla} = -i\hbar \begin{vmatrix} \hat{\mathbf{e}}_x & \hat{\mathbf{e}}_y & \hat{\mathbf{e}}_z \\ x & y & z \\ \partial_x & \partial_y & \partial_z \end{vmatrix} . \quad (3.33)$$

Para entender melhor as propriedades do operador do momento angular na mecânica quântica derivaremos nos Excs. 3.4.2.1 e 3.4.2.2 algumas das suas propriedades.

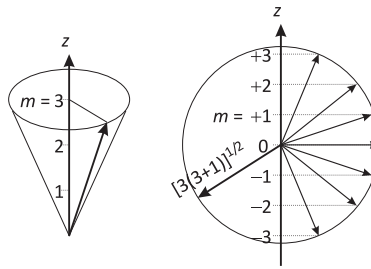


Figura 3.3: Ilustração do momento angular na mecânica quântica.

3.2.1.1 Constantes do movimento

O capítulo anterior dedicou-se à resolução das equações radial e angular no caso de um potencial radial. A equação radial permitiu calcular as auto-energias do hamiltoniano \hat{H} ,

$$\hat{H}|\psi\rangle = E_{n\ell}|\psi\rangle . \quad (3.34)$$

Também encontramos os autovalores e autofunções comuns dos operadores $\hat{\mathbf{I}}^2$ e \hat{l}_z [vide Eqs. (3.17) e (3.20)]. Utilizamos agora a notação $|\ell, m\rangle \equiv Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ para as autofunções,

$$\hat{\mathbf{I}}^2|\ell, m\rangle = \hbar^2\ell(\ell+1)|\ell, m\rangle \quad \text{e} \quad \hat{l}_z|\ell, m\rangle = \hbar m|\ell, m\rangle . \quad (3.35)$$

Com isso temos,

$$[\hat{H}, \hat{l}_z]|\psi\rangle = \hat{H}\hbar m|\psi\rangle - \hat{l}_z E|\psi\rangle = 0 \quad \text{e} \quad [\hat{H}, \hat{\mathbf{I}}^2]|\psi\rangle = \hat{H}\hbar^2\ell(\ell+1)|\psi\rangle - \hat{\mathbf{I}}^2 E|\psi\rangle = 0 . \quad (3.36)$$

Portanto, os operadores $\hat{\mathbf{I}}^2$ e \hat{l}_z são constantes do movimento,

$$[\hat{H}, \hat{l}_z] = 0 = [\hat{H}, \hat{\mathbf{I}}^2] . \quad (3.37)$$

O Exc. 3.4.2.3 pede para mostrar explicitamente no exemplo de um oscilador harmônico três-dimensional isotrópico que $\hat{\mathbf{I}}^2$ e \hat{l}_z são constantes do movimento.

3.2.2 Álgebra SU(2) do momento angular e spin

Até aqui, resolvemos a equação angular de autovalores na representação espacial para um momento angular orbital, $\hat{\mathbf{I}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$. Mas não é claro que cada momento angular tem essa representação derivada de noções clássicas. Na verdade, veremos que o elétron tem um spin intrínseco sem cargas orbitandos. O que devemos mostrar agora é, que para um qualquer spin, $\hat{\mathbf{j}}$, satisfazendo

$$\boxed{\hat{\mathbf{j}} \times \hat{\mathbf{j}} = i\hbar\hat{\mathbf{j}}} , \quad (3.38)$$

ou $[\hat{j}_m, \hat{j}_n] = i\hbar\epsilon_{kmn}j_k$ usando o símbolo de Levi-Civita, obtemos uma álgebra consistente.

Como $\hat{\mathbf{j}}^2$ e \hat{j}_z comutam (mostramos isso no Exc. 3.4.2.4), eles têm autofunções comuns $|j, m\rangle$. Podemos escrever os autovalores assim,

$$\hat{\mathbf{j}}^2|j, m\rangle = \hbar^2 j(j+1)|j, m\rangle \quad \text{e} \quad \hat{j}_z|j, m\rangle = \hbar m|j, m\rangle , \quad (3.39)$$

onde, por enquanto, só sabemos que m é real e $j \geq 0$. Mas com $\langle j, m|\hat{\mathbf{j}}^2|j, m\rangle \geq \langle j, m|\hat{j}_z^2|j, m\rangle$ é claro que $j(j+1) \geq m^2$.

3.2.2.1 Operador de subida e descida

Agora introduzimos o *operador de subida* \hat{j}_+ e o *operador de descida* \hat{j}_- por

$$\hat{j}_{\pm} \equiv \hat{j}_x \pm i\hat{j}_y \quad \text{tais que} \quad \hat{j}_- = \hat{j}_+^\dagger .$$

É fácil mostrar as seguintes relações

$$[\hat{j}_z, \hat{j}_{\pm}] = \pm\hbar\hat{j}_{\pm} \quad \text{e} \quad [\hat{\mathbf{j}}^2, \hat{j}_{\pm}] = 0 \quad \text{e} \quad \hat{j}_+\hat{j}_\pm = \hat{\mathbf{j}}^2 - \hat{j}_z^2 \mp \hbar\hat{j}_z . \quad (3.40)$$

Com isso achamos

$$\hat{j}_z\hat{j}_{\pm}|j, m\rangle = ([\hat{j}_z, \hat{j}_{\pm}] + \hat{j}_{\pm}\hat{j}_z)|j, m\rangle = \hbar(m \pm 1)\hat{j}_{\pm}|j, m\rangle \quad (3.41)$$

$$\hat{\mathbf{j}}^2\hat{j}_{\pm}|j, m\rangle = \hat{j}_{\pm}\hat{\mathbf{j}}^2|j, m\rangle = \hbar^2 j(j+1)\hat{j}_{\pm}|j, m\rangle . \quad (3.42)$$

Isto é, $\hat{j}_{\pm}|j, m\rangle$ é um autoestado de $\hat{\mathbf{j}}^2$ e \hat{j}_z com os autovalores j e $m \pm 1$ se $\hat{j}_{\pm}|j, m\rangle \neq 0$. Portanto,

$$\hat{j}_+|j, m\rangle \propto |j, m+1\rangle . \quad (3.43)$$

Para não ultrapassar a condição $m^2 \leq j(j+1)$ precisamos fixar $\hat{j}_\pm|j, \pm j\rangle = 0$. Portanto, para um j especificado, o m pode ter um dos $2j+1$ valores possíveis $m = -j, -j+1, \dots, j$. Como $2j+1$ é um número inteiro, j só pode ter os valores $j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$. Com isso, a equação de autovalores das observáveis $\hat{\mathbf{j}}^2, \hat{j}_z$ é resolvida, pois poderíamos ter escolhido, em vez de \hat{j}_z , cada uma das componentes de $\hat{\mathbf{j}}$, sabendo que as outras não comutam com a escolhida.

Todas as componentes do spin \hat{j}_z e do raio $\hat{\mathbf{j}}^2$ só têm autovalores discretos. A menor unidade é $\hbar/2$. Com a normalização $\langle j, m|j', m'\rangle = \delta_{j,j'}\delta_{m,m'}$ temos

$$\langle j, m|\hat{j}_\pm\hat{j}_\pm|j, m\rangle = \langle j, m|(\hat{\mathbf{j}}^2 - \hat{j}_z^2 \mp \hbar\hat{j}_z)|j, m\rangle = \hbar^2[j(j+1) - m(m \pm 1)] , \quad (3.44)$$

e

$$\hat{j}_\pm|j, m\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)}|j, m \pm 1\rangle . \quad (3.45)$$

No Exc. 3.4.2.5 calculamos a incerteza das componentes do momento angular e no Exc. 3.4.2.6 escrevemos o operador \hat{j}_x numa forma matricial.

3.2.3 O spin do elétron

Cada momento angular \hat{l}_z gera um *momento dipolar* $\mu_l \propto \hat{l}_z$, que interage com campos magnéticos externos, $V_l(B) = \mu_l \cdot \mathbf{B}$. Campos magnéticos *inhomogêneos* exercem forças sobre momentos dipolares, $\mathbf{F} = -\nabla(\mu_l \cdot \mathbf{B})$, que são detectadas pelo *experimento de Stern-Gerlach*. Esse experimento revela não só a quantização do momento angular, mas também a presença de valores semi-integrais para o número quântico magnético.

Em 1925 Uhlenbeck e Goudsmit propunham que o elétron teria um momento angular intrínseco com o número quântico $s = 1/2$. Esse momento angular, chamado *spin*, não corresponde a nenhuma órbita de massas ou de distribuições de cargas dentro do raio clássico do elétron do tipo $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$. O spin é um fenômeno puramente quântico, pois desaparece quando $\hbar \rightarrow 0$. Se acredita, hoje em dia, que o elétron é realmente puntiforme sem desviação detectável da lei de Coulomb em todas as distâncias. O spin do elétron não segue da equação de Schrödinger, mas pode ser incluído, ad hoc. É interessante, que é uma consequência necessária da derivação estridente relativística da mecânica quântica pelo *Paul Dirac*.

Para caracterizar o spin, podemos usar todo o aparelho formal SU(2) da mecânica quântica do momento angular:

$$\hat{s}^2|\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle = \hbar^2\frac{3}{4}|\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle \quad , \quad \hat{s}_z|\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle = \pm\frac{\hbar}{2}|\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle \quad , \quad \hat{s}_\pm = \hat{\sigma}_\pm = |\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle\langle\frac{1}{2}, \mp\frac{1}{2}| . \quad (3.46)$$

Os operadores $\hat{\sigma}_\pm$ são as *matrizes de Pauli*.

3.3 Acoplamento de momentos angulares

Partículas orbitadas eletricamente carregadas produzem um campo magnético. Esse campo pode influenciar o movimento de outras partículas. Do mesmo jeito, o spin de um elétron pode influenciar o seu próprio movimento. Isto é, os momentos angulares podem se acoplar e interagir de maneira complicada. Mesmo para descrever o comportamento de um átomo tão simples como o hidrogênio num campo exterior, precisamos construir os auto-estados do momento angular total resultando de um acoplamento do spin intrínseco do elétron e do seu movimento orbital.

Um dos sistemas de acoplamentos mais comuns é aquele dos momentos angulares de todos os elétrons para um momento angular total, $\mathbf{L} = \sum_k \mathbf{l}_k$, seguido por um acoplamento de \mathbf{L} com o spin total, $\mathbf{S} = \sum_k \mathbf{s}_k$, para formar o momento angular, $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Designamos momentos totais por letras maiúsculas.

Adotando uma notação sem preconceitos estudamos algumas propriedades do momento angular total, $\hat{\mathbf{j}} \equiv \hat{\mathbf{j}}_1 + \hat{\mathbf{j}}_2$. No Exc. 3.4.3.1 verificamos que a adição de momentos angulares produz uma grandeza que também é um momento angular, mas não a subtração.

3.3.1 Bases desacopladas e acopladas

Os momentos angulares de dois partículas ou dois momentos angulares de origens diferentes em uma partícula representam graus de liberdade independentes, $[\mathbf{j}_1, \mathbf{j}_2] = 0$. Sem interação entre os momentos angulares os espaços de Hilbert são ortogonais:

$$\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 = \begin{pmatrix} \mathcal{H}_1 & 0 \\ 0 & \mathcal{H}_2 \end{pmatrix}. \quad (3.47)$$

As autofunções agem sobre um espaço da dimensão, $\dim \mathcal{H}_1 + \dim \mathcal{H}_2$:

$$|j_1, m_{j1}; j_2, m_{j2}\rangle. \quad (3.48)$$

Isto é, existe um conjunto completo de operadores comutandos $\{\hat{\mathbf{j}}_1^2, \hat{j}_{1z}, \hat{\mathbf{j}}_2^2, \hat{j}_{2z}\}$. Por isso, podemos especificar os números quânticos j_1, j_2, j simultaneamente. Como vale $[\hat{\mathbf{j}}^2, \hat{j}_z] = 0$, também podemos dar m_j . Do outro lado, o conjunto $\{\hat{\mathbf{j}}_1^2, \hat{\mathbf{j}}_2^2, \hat{\mathbf{j}}^2, \hat{j}_z\}$ represente um conjunto completo de operadores comutandos, como mostramos no Exc. 3.4.3.2. Ele tem a base $|(j_1, j_2)j, m_j\rangle$. No Exc. 3.4.3.3 derivamos a representação matricial de dois spins em bases desacopladas e acopladas.

Para descrever os dois momentos angulares simultaneamente devemos escolher entre a imagem desacoplada $|j_1, m_{j1}; j_2, m_{j2}\rangle$ e a imagem acoplada $|(j_1, j_2)j, m_j\rangle$. Por enquanto, a escolha da imagem não faz diferença, mas veremos mais tarde que pode existir uma energia associada ao acoplamento. Neste caso, mostraremos mais tarde, que a escolha da base acoplada é mais natural, porque a energia comuta como $[\hat{H}, \hat{\mathbf{j}}^2] = 0 = [\hat{H}, \hat{j}_z]$ mas $[\hat{H}, \hat{\mathbf{j}}_1^2] \neq 0 \neq [\hat{H}, \hat{\mathbf{j}}_2^2]$.

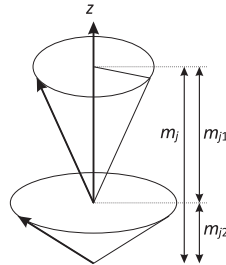


Figura 3.4: Ilustração do acoplamento de dois momentos angulares.

3.3.1.1 Valores permitidos do momento angular total

Como não especificamos energia de interação entre os spins ou entre spins e campos externos, todos estados são energeticamente degenerados. Na imagem desacoplada a degenerescência é facilmente calculada,

$$\# = \sum_{m_{j1}=-j_1}^{j_1} \sum_{m_{j2}=-j_2}^{j_2} 1 = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1). \quad (3.49)$$

Agora precisamos encontrar os valores possíveis de j e m_j na imagem acoplada. Os valores de m_j seguem imediatamente de $\hat{\mathbf{j}}_1 + \hat{\mathbf{j}}_2 = \hat{\mathbf{j}}$,

$$m_j = m_{j1} + m_{j2}. \quad (3.50)$$

Com $|m_{j1}| \leq j_1$ e $|m_{j2}| \leq j_2$ os valores de m_j são limitados á

$$|m_j| \leq j_1 + j_2 . \quad (3.51)$$

Frequentemente conhecemos os dois momentos angulares j_1 e j_2 e todos os seus projeções na base desacoplada,

$$|m_{j1}| \leq j_1 \quad \text{e} \quad |m_{j2}| \leq j_2 . \quad (3.52)$$

Para achar os números quânticos na base acoplada, arranjamos os estados seguinte o número quântico magnético total m_j . Podemos, sem restrição da generalidade concentrar na situação $j_1 \geq j_2$. A seguinte tabela reproduz as combinações possíveis. Os x representam os coeficientes de Clebsch-Gordan.

m_{j1}	$+m_{j2} = m$	j	j	j	$j-1$	j	$j-1$	$j-2$		j	$j-1$	j
		m	j	$j-1$	$j-1$	$j-2$	$j-2$	$j-2$		$-j+1$	$-j+1$	$-j$
j_1	j_2		x									
j_1	j_2-1			x	x							
j_1-1	j_2			x	x							
j_1	j_2-2					x	x	x				
j_1-1	j_2-1					x	x	x				
j_1-2	j_2					x	x	x				
									\ddots			
$-j_1+1$	$-j_2$									x	x	
$-j_1$	j_2+1									x	x	
$-j_1$	$-j_2$											x

Os valores possíveis de j são todos aqueles permitindo que $j \geq |m_j| = |m_{j1} + m_{j2}|$, ou seja,

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2 . \quad (3.53)$$

Cada valor de j tem a degenerescência $2j+1$. Portanto, como deverá ser verificado no Exc. 3.4.3.4, a degenerescência total é

$$\sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} 2j+1 = (2j_1+1)(2j_2+1) . \quad (3.54)$$

Exemplo 15 (Acoplamento $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$): Como exemplo consideramos dois elétrons. O primeiro elétron tem $s_1 = \frac{1}{2}$ e $\ell_1 = 0$, o segundo tem $s_2 = \frac{1}{2}$ e $\ell_2 = 1$. Como ilustrado na Fig. 3.5, o acoplamento dá primeiramente $S = s_1 + s_2 = 0, 1$ e $L = \ell_1 + \ell_2 = 0, 1$. Depois determinamos os valores possíveis do momento angular total $J = L + S = 0, 1, 2$ dependendo dos valores de L e S .

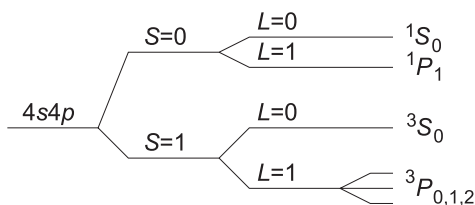


Figura 3.5: Acoplamento spin-órbita $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ para dois elétrons.

3.3.2 Coeficientes de Clebsch-Gordan

Por enquanto, só vamos descrever como adicionar dois momentos angulares, $\hat{\mathbf{j}}_1$ e $\hat{\mathbf{j}}_2$. Como eles agem sobre diferentes graus de liberdade,

$$[\vec{\alpha}_1 \cdot \hat{\mathbf{j}}_1, \vec{\alpha}_2 \cdot \hat{\mathbf{j}}_2] = 0, \quad (3.55)$$

para arbitrários vetores $\vec{\alpha}_k$. Temos um sistema de autovetores comuns, $|\eta, j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$, onde η são os autovalores de outros observáveis comutando com $\hat{\mathbf{j}}_1$ e $\hat{\mathbf{j}}_2$. Esses autovetores dão os valores $\hbar^2 j_1(j_1 + 1)$ e $\hbar^2 j_2(j_2 + 1)$ para os observáveis $\hat{\mathbf{j}}_1^2$ e $\hat{\mathbf{j}}_2^2$ e $\hbar m_1$ e $\hbar m_2$ para os observáveis j_{z1} e j_{z2} . O número de estados é $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$. Agora queremos construir estados descritos por $\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{j}}_1 + \hat{\mathbf{j}}_2$. Como

$$[\hat{\mathbf{j}}, \hat{\mathbf{j}}_1^2] = 0 = [\hat{\mathbf{j}}, \hat{\mathbf{j}}_2^2], \quad (3.56)$$

existem autoestados $|j_1, j_2, j, m\rangle$ comuns para o conjunto de observáveis $\hat{\mathbf{j}}_1^2$, $\hat{\mathbf{j}}_2^2$, $\hat{\mathbf{j}}^2$ e j_z . Esses autoestados são combinações lineares dos estados individuais,

$$\begin{aligned} |(j_1, j_2)j, m\rangle &= \sum_{m_1, m_2} |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \langle j_1, j_2, m_1, m_2 | (j_1, j_2)j, m\rangle \\ &= \sum_{m_1, m_2} |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.57)$$

O coeficiente matricial se chama *coeficiente de Clebsch-Gordan*. Os Clebsch-Gordans desaparecem se as condições¹

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2 \quad \text{e} \quad m = -j_1 - j_2, -j_1 - j_2 + 1, \dots, j_1 + j_2 \quad (3.58)$$

não estão satisfeitas.

As matrizes unitárias de transformação entre bases desacopladas e acopladas,

$$|(j_1, j_2)j, m\rangle = U_{CGC} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle, \quad (3.59)$$

são listadas em tabelas dos coeficientes de Clebsch-Gordans.

Exemplo 16 (Clebsch-Gordans para o acoplamento de dois spins $\frac{1}{2}$): Por exemplo, para o sistema de dois spins $\frac{1}{2}$ temos,

$$\begin{pmatrix} |(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})1, +1\rangle \\ |(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})1, 0\rangle \\ |(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})0, 0\rangle \\ |(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})1, -1\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{1}{2}} & \sqrt{\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{1}{2}} & -\sqrt{\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |(\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, +\frac{1}{2})\rangle \\ |(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, +\frac{1}{2})\rangle \\ |(\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2})\rangle \\ |(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2})\rangle \end{pmatrix}.$$

¹Ver [2], p.111 ou [19], p.119. Os Clebsch-Gordans são relacionados com os símbolos $(3j)$ de Wigner:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} = (-1)^{j_1 - j_2 + m} \sqrt{\Delta(j_1 j_2 j_3)} \times \\ &\times \sqrt{(j_1 + m_1)!(j_1 - m_1)!(j_2 + m_2)!(j_2 - m_2)!(j + m)!(j - m)!} \\ &\sum_t \frac{(-1)^t}{t!(m_1 - j_2 + j + t)!(-j_1 - m_2 + j + t)!(j_1 + j_2 - j - t)!(j_1 - m_1 - t)!(j_2 + m_2 - t)!} \\ \text{onde } \Delta(j_1 j_2 j) &\equiv \frac{(j_1 + j_2 - j)!(j_1 - j_2 + j)!(-j_1 + j_2 + j)!}{(j_1 + j_2 + j + 1)!}. \end{aligned}$$

Nos Excs. 3.4.3.5 e 3.4.3.6 escrevemos todos estados possíveis de dois momentos angulares em bases desacopladas e acopladas. Nos Excs. 3.4.3.7, 3.4.3.8, 3.4.3.9, 3.4.3.10, 3.4.3.11 e 3.4.3.12 praticamos a transformação entre bases desacopladas e acopladas e no Exc. 3.4.3.13 verificamos uma regra garantindo a unitariedade das transformações de Clebsch-Gordan.

3.3.2.1 Acoplamento de três momentos angulares

Três momentos angulares podem acoplar-se em três configurações diferentes: Primeiro j_1 com j_2 , depois o spin total $(j_1, j_2)j_{12}$ com o terceiro j_3 . Utilizamos a notação $|(j_1, j_2)j_{12}, j_3]J\rangle$ ou $|(j_1, j_3)j_{13}, j_2]J\rangle$ ou $|(j_2, j_3)j_{23}, j_1]J\rangle$. O reacoplamento de três spins é descrito por símbolos $\{6j\}$, por exemplo,

$$|(j_1, j_2)j_{12}, j_3]J\rangle = \sum_{j_{13}} \{6j\} |(j_1, j_3)j_{13}, j_2]J\rangle . \quad (3.60)$$

3.3.2.2 Notação para estados em átomos com acoplamento LS

Num átomo, frequentemente os spins dos elétrons se acoplam para um spin total, $\mathbf{S} = \sum_k \mathbf{s}_k$, e separadamente os momentos angulares orbitais se acoplam para um momento angular orbital total, $\mathbf{L} = \sum_k \mathbf{l}_k$. Esse dois spins totais agora se acoplam para um momento angular total, $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Quando esse *acoplamento LS* acontece, para caracterizar os estados eletrônicos em átomos se usa a notação seguinte:

$$^{2S+1}L_J . \quad (3.61)$$

3.3.2.3 Acoplamento jj

Também existe o caso que para cada elétron o spin se acopla com o momento orbital, $\mathbf{j}_k = \mathbf{l}_k + \mathbf{s}_k$, antes de se acoplar os momentos angulares de todos os elétrons, $\mathbf{J} = \sum_k \mathbf{j}_k$. Isso se chama

acoplamento jj. O reacoplamento dos quatro spins é descrito por símbolos $\{9j\} = \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ s_1 & s_2 & S \\ j_1 & j_2 & J \end{Bmatrix}$,

$$|[(l_1, s_2)j_1, (l_2, s_2)j_2]J\rangle = \sum_{L, S} \{9j\} |[(l_1, l_2)L, (s_1, s_2)S]J\rangle . \quad (3.62)$$

3.4 Exercícios

3.4.1 Partícula num potencial central

3.4.1.1 Ex: Paridade das funções harmônicas esféricas

Consideramos a transformação de paridade \mathbf{P} com $(x, y, z) \xrightarrow{\mathbf{P}} (-x, -y, -z)$. Use coordenadas esféricas e mostre, que vale $Y_{\ell m} \xrightarrow{\mathbf{P}} (-1)^\ell Y_{\ell, m}$, é portanto, que uma função de superfície esférica tem paridade par, quando ℓ é par, respectivamente ímpar, quando ℓ é ímpar.

3.4.1.2 Ex: Condensado de Bose-Einstein num potencial isótropo

A equação de Gross-Pitaevskii descrevendo a função de onda de um condensado de Bose-Einstein é,

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r})}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{trp}(r) + g|\psi(\mathbf{r})|^2 \right) \psi(\mathbf{r}) ,$$

onde o fator g depende da força de interação interatômica e V_{trp} é o potencial de aprisionamento dos átomos. Para $V(\mathbf{r}) = V(r)$ a função de onda terá simetria radial, $\psi(\mathbf{r}) = \frac{\phi(r)}{r}$. Reescreva a equação de Gross-Pitaevskii para a função ϕ .

3.4.1.3 Ex: Movimento de uma partícula livre em coordenadas esféricas

Obtenha as autofunções da partícula livre como caso limite do seu movimento num campo de força central com $V(r) \rightarrow 0$. Compare as autofunções assim derivadas - associadas ao conjunto completo de observáveis H , L^2 e L_z - àquelas descritas por ondas planas - associadas ao movimento caracterizado pelos observáveis p_x , p_y , p_z e $\hat{H} = \mathbf{P}^2/2m$ -, que igualmente constituem um conjunto completo de observáveis.

3.4.1.4 Ex: Partícula numa caixa esférica

Encontre os níveis de energia e as funções de onda de uma partícula confinada em uma caixa esférica descrita pela energia potencial, $V(r) = 0$ para $r < a$ e $V(r) = \infty$ para $r \geq a$ considerando o momento angular $\ell = 0$.

3.4.1.5 Ex: Poço de potencial 3D esférico finito

- Derive os níveis de energia possíveis e as funções de onda associadas para uma partícula presa num poço de potencial 3D esférico de profundidade V_0 e raio a . Note que este problema é análogo ao *espalhamento de Mie* com ondas escalares.
- Discute o caso de um poço cercado de paredes infinitas.

3.4.1.6 Ex: Partícula num potencial harmônico esférico

Uma partícula quântica de massa m está sujeita a um potencial

$$V = \frac{1}{2}m\omega^2(x^2 + y^2 + z^2) .$$

- Obtenha os níveis de energia dessa partícula. Isto é, determine os autovalores de

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi .$$

- Considere o nível fundamental e os dois primeiros níveis excitados. Monte uma tabela mostrando para cada um desses três níveis, o valor da energia, a degenerescência e os respectivos estados em termos dos números quânticos.
- Utilizando

$$\nabla^2\psi = \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2} \right] \psi$$

e lembrando que $L^2 Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \hbar^2 \ell(\ell + 1) Y_{\ell m}$, escreva a equação diferencial do item (a) para a parte radial da função de onda (não é preciso resolvê-la). Identifique nessa equação o potencial efetivo $V_{ef}(r)$.

- Resolva a equação diferencial do item anterior para o caso em que $\ell = 0$ e determine o autovalor correspondente. Para isso, admita uma solução do tipo $e^{-\alpha r^2}$ e determine α .

3.4.2 Momento angular

3.4.2.1 Ex: Propriedades do momento angular orbital

Mostre $\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{L}} = i\hbar \hat{\mathbf{L}}$ e $[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i\hbar \hat{l}_z$.

3.4.2.2 Ex: Tensor de Levi-Civita

Mostre $[l_k, r_m] = i\hbar r_n \varepsilon_{kmn}$ onde o Levi-Civita tensor é definido por $\varepsilon_{kmn} = 1$ quando (kmn) é uma permutação par de (123) , $\varepsilon_{kmn} = -1$ para uma permutação ímpar e $\varepsilon_{kmn} = 0$ se dois dos índices são iguais.

3.4.2.3 Ex: Momento angular orbital de um oscilador harmônico

Mostre para um oscilador harmônico três-dimensional isotrópico $[\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}^2] = [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$. Faz cálculos explícitos, isto é, mostre

$$\left[\frac{p^2}{2m}, \hat{L}_z\right] = 0 = \left[\frac{m}{2}\omega^2 r^2, \hat{L}_z\right] \quad \text{e} \quad \left[\frac{p^2}{2m}, \hat{\mathbf{L}}^2\right] = 0 = \left[\frac{m}{2}\omega^2 r^2, \hat{\mathbf{L}}^2\right].$$

3.4.2.4 Ex: Comutação do modulo e das componentes do momento angular orbital

Mostre $[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{\mathbf{J}}] = 0$.

3.4.2.5 Ex: Incerteza das componentes do momento angular

Mostra que se \hat{J}_z é preciso, \hat{J}_x e \hat{J}_y são imprecisos.

3.4.2.6 Ex: Representação matricial das componentes do momento angular

Calcule os elementos da matriz de \hat{J}_x e \hat{J}_x^2 na base, onde \hat{J}_z é observável.

3.4.3 Acoplamento de momentos angulares**3.4.3.1 Ex: Adição/subtração de momentos angulares**

Mostre que $\hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2$ é um momento angular, mas não $\hat{\mathbf{J}}_1 - \hat{\mathbf{J}}_2$.

3.4.3.2 Ex: CCOC de momentos angulares acoplados

Mostre que $\{\hat{\mathbf{J}}_1^2, \hat{\mathbf{J}}_2^2, \hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z\}$ é um CCOC; isto é, mostre que

- $\hat{\mathbf{J}}^2$ comuta com $\hat{\mathbf{J}}_1^2$ e $\hat{\mathbf{J}}_2^2$;
- $\hat{\mathbf{J}}^2$ não comute com \hat{J}_{1z} ou \hat{J}_{2z} e que não podemos especificar m_{j1} ou m_{j2} junto com j .

3.4.3.3 Ex: Acoplamento spin-órbita

a. Mostre que o operador $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ associado ao acoplamento spin-órbita, satisfaz a relação $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = L_z S_z + (L_+ S_- + L_- S_+)/2$.

Obtenha a representação matricial do operador $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, considerando as bases:

- $\{|m_{j1}\rangle \otimes |m_{j2}\rangle\}$ dos autoestados comuns aos operadores $\mathbf{J}_1^2, \mathbf{J}_2^2, J_{1z}, J_{2z}$;
- $\{|J, M\rangle\}$, associada aos operadores $\mathbf{J}_1^2, \mathbf{J}_2^2, \mathbf{J}^2, J_z$.

3.4.3.4 Ex: Multiplicidade de momentos angular acoplados

Verifique $\# = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ dentro da representação acoplada.

3.4.3.5 Ex: Estados possíveis de dois momentos angulares (des-)acoplados

Ache todos estados possíveis com os momentos angulares $j_1 = 1$ e $j_2 = 1/2$ nas imagens desacoplados e acoplados.

3.4.3.6 Ex: Estrutura fina e hiperfina do átomo de rubídio ^{85}Rb

1. O átomo de rubídio ^{85}Rb tem um elétron de valência. No primeiro estado excitado esse elétron tem o momento angular orbital, $L = 1$. Quais são os estados possíveis?

2. No estado seu estado fundamental deste átomo o momento angular total dos elétrons, J , acopla com o spin do núcleo, $I = 5/2$, para formar o momento angular total $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}$. Determine os valores possíveis para o momento angular F e o número quântico magnético m_F .

3.4.3.7 Ex: Expansão da estrutura hiperfina do átomo de rubídio ^{87}Rb

Determine para os estados $S_{1/2}$ e $P_{3/2}$ de um átomo com o spin nuclear $I = 3/2$ com acoplamento hiperfino $\hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{I}}$ como os autoestados da base acoplada se expandem na base desacoplada. Não consideramos campo magnético externo.

3.4.3.8 Ex: Amplitudes de transição entre sub-estados Zeeman

a. Consideramos o átomo de ^{87}Rb que tem o momento angular nuclear $I = 3/2$. Quais são os estados hiperfinos F possíveis resultando de um acoplamento de I com o momento angular eletrônico total do estado fundamental $^2S_{1/2}$? Quais são os sub-estados Zeeman possíveis dos F ?

b. Quais são os estados hiperfinos F' possíveis resultando de um acoplamento de I com o momento angular eletrônico total do estado excitado $^2P_{3/2}$, $F' = 2$? Quais são os sub-estados Zeeman possíveis dos F' ?

c. Uma transição entre um estado hiperfino fundamental e um estado hiperfino excitado pode ser descrita por um acoplamento do momento angular total F com o momento angular do fóton κ formando o momento angular do estado excitado F' . Para ver isso, consideramos agora os níveis $F = 1$ e $F' = 2$. Expande o momento angular acoplado $|(F, \kappa)F', m_{F'}\rangle = |(1, 1)2, m_{F'}\rangle$ numa base desacoplada para cada valor de $m_{F'}$ possível. Utilize a tabela na Fig. 3.6 para determinar os coeficientes de Clebsch-Gordan.

Note bem: Os Clebsch-Gordans comparam só as forças das transições entre vários sub-estados Zeeman do mesmo par (F, F') . Para comparar as forças entre diferentes pares (F, F') é preciso calcular os coeficientes $6j$.

3.4.3.9 Ex: Expansão do acoplamento spin-orbit

Considere o problema da adição do momento angular orbital ℓ e de um spin $1/2$. Obtenha os $2\ell + 1$ estados $|\ell + 1/2, m_j\rangle$, além dos 2ℓ estados $|\ell - 1/2, m_j\rangle$ (que constituem uma base comum aos operadores $\ell_1^2, \mathbf{s}_2^2, \mathbf{j}^2, j_z$), expandidos na base $|m_1, m_2\rangle$ dos autoestados dos operadores $\mathbf{l}^2, \mathbf{s}^2, \ell_z, s_z$. Você pode simplificar o procedimento derivando duas relações de recorrência das quais decorrem os estados desejados.²

²Veja Cohen-Tannoudji, Vol.2, Complemento A.X.

3.4.3.10 Ex: Ginástica de operadores de momento angular

Considere o problema da adição dos momentos angulares $j_1 = 1$ e $j_2 = 1/2$:

- Quais os possíveis valores de m e j , em que $\hat{j}^2|j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2|j, m\rangle$ e $j_z|j, m\rangle = m\hbar|j, m\rangle$?
- Quais as degenerescências $g_{j_1, j_2}(m)$?
- Encontre os estados da base $\{|j, m\rangle\}$, comum aos operadores $\mathbf{j}_1^2, \mathbf{j}_2^2, \mathbf{j}, j_z$, expandidos na base $\{|j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle\}$ dos autoestados de $\mathbf{j}_1^2, \mathbf{j}_2^2, j_{1z}, j_{2z}$.

3.4.3.11 Ex: Bases (des-)acopladas dos harmônicos esféricos

Expande o estado tripleto 3P_J do estrôncio numa base desacoplada e escreve a matriz da transformação entre as bases.

3.4.3.12 Ex: Expansão do acoplamento $B\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$

Considere o problema da adição do momento angular orbital l e de um spin $1/2$. Obtenha os $2l+1$ estados $|l+1/2, m_j\rangle$, além dos $2l$ estados $|l-1/2, m_j\rangle$ (que constituem uma base comum aos operadores $\mathbf{l}_1^2, \mathbf{s}_2^2, \mathbf{j}^2, j_z$), expandidos na base $|m, \epsilon\rangle$ dos autoestados dos operadores $\mathbf{l}^2, \mathbf{s}^2, l_z, s_z$. Você pode simplificar o procedimento derivando duas relações de recorrência das quais decorrem os estados desejados.³

3.4.3.13 Ex: Propriedades dos coeficientes de Clebsch-Gordan

Dado os momentos j_1 e j_2 , e sendo C_{m_1, m_2} os coeficientes de Clebsch-Gordan, prove que $\sum_{m_1, m_2} |C_{m_1, m_2}|^2 = 1$.

³Veja Cohen-Tannoudji, Vol.2, Complemento A_X.

Note: A square-root sign is to be understood over *every* coefficient, e.g., for $-8/15$ read $-\sqrt{8/15}$.

Notation:

J	M	J	M	...
m_1	m_2	m_1	m_2	...
Coefficients				

$$1/2 \times 1/2 \begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & & \\ \hline +1/2 & 1/2 & 1 \\ \hline -1/2 & 1/2 & -1 \\ \hline -1/2 & -1/2 & 1 \\ \hline \end{array}$$

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$Y_1^1 = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi}$$

$$Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right)$$

$$Y_2^1 = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi}$$

$$Y_2^2 = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\phi}$$

$$2 \times 1/2 \begin{array}{|c|c|c|} \hline 5/2 & 5/2 & 3/2 \\ \hline +5/2 & 1 & +3/2 + 3/2 \\ \hline +2 & +1/2 & 1 \\ \hline +2 & -1/2 & 1/5 \quad 4/5 \\ \hline +1 & +1/2 & 4/5 - 1/5 \quad 5/2 \quad 3/2 \\ \hline \end{array}$$

$$3/2 \times 1/2 \begin{array}{|c|c|c|} \hline 2 & 2 & 1 \\ \hline +3/2 & +1/2 & 1 \\ \hline +3/2 & -1/2 & 1/4 \quad 3/4 \\ \hline +1/2 & +1/2 & 3/4 - 1/4 \\ \hline \end{array}$$

$$3/2 \times 1 \begin{array}{|c|c|c|} \hline 5/2 & 5/2 & 3/2 \\ \hline +5/2 & 1 & +3/2 + 3/2 \\ \hline +3/2 & 0 & 2/5 \quad 3/5 \\ \hline +1/2 & +1 & 3/5 - 2/5 \\ \hline \end{array}$$

$$1 \times 1/2 \begin{array}{|c|c|c|} \hline 3/2 & 3/2 & 1/2 \\ \hline +1 & +1/2 & 1 \\ \hline +1 & -1/2 & 1/3 \quad 2/3 \\ \hline 0 & +1/2 & 2/3 - 1/3 \quad 3/2 \quad 1/2 \\ \hline \end{array}$$

$$2 \times 1 \begin{array}{|c|c|c|} \hline 3 & 3 & 2 \\ \hline +2 & +1 & 1 \\ \hline +2 & 0 & 1/3 \quad 2/3 \\ \hline +1 & +1 & 2/3 - 1/3 \quad 3/2 \quad 1/2 \\ \hline \end{array}$$

$$1 \times 1 \begin{array}{|c|c|c|} \hline 2 & 2 & 1 \\ \hline +1 & +1 & 1 \\ \hline +1 & 0 & 1/2 \quad 1/2 \\ \hline 0 & +1 & 1/2 - 1/2 \quad 2 \quad 1 \\ \hline \end{array}$$

$$Y_\ell^{-m} = (-1)^m Y_\ell^{m*}$$

$$d_{\ell,0}^\ell = \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} Y_\ell^m e^{-im\phi}$$

$$\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 J M \rangle = (-1)^{J-j_1-j_2} \langle j_2 j_1 m_2 m_1 | j_2 j_1 J M \rangle$$

$$d_{m',m}^j = (-1)^{m-m'} d_{-m,-m'}^j = d_{-m,-m'}^j$$

$$3/2 \times 3/2 \begin{array}{|c|c|c|} \hline 3 & 3 & 2 \\ \hline +3/2 & +3/2 & 1 \\ \hline +3/2 & +1/2 & 1/2 \quad 1/2 \\ \hline +1/2 & +3/2 & 1/2 - 1/2 \\ \hline \end{array}$$

$$d_{1,0}^1 = \cos \theta$$

$$d_{1/2,1/2}^{1/2} = \cos \frac{\theta}{2}$$

$$d_{1,1}^1 = \frac{1 + \cos \theta}{2}$$

$$d_{1/2,-1/2}^{1/2} = -\sin \frac{\theta}{2}$$

$$d_{1,0}^1 = -\frac{\sin \theta}{\sqrt{2}}$$

$$d_{1,-1}^1 = \frac{1 - \cos \theta}{2}$$

$$2 \times 3/2 \begin{array}{|c|c|c|} \hline 7/2 & 7/2 & 5/2 \\ \hline +7/2 & 1 & +5/2 + 5/2 \\ \hline +2 & +1/2 & 3/7 \quad 4/7 \\ \hline +1 & +3/2 & 4/7 - 3/7 \quad 7/2 \quad 5/2 \quad 3/2 \\ \hline \end{array}$$

$$2 \times 2 \begin{array}{|c|c|c|} \hline 4 & 4 & 3 \\ \hline +2 & +2 & 1 \\ \hline +2 & +1 & 1/2 \quad 1/2 \\ \hline +1 & +2 & 1/2 - 1/2 \quad 4 \quad 3 \quad 2 \\ \hline \end{array}$$

$$d_{3/2,3/2}^{3/2} = \frac{1 + \cos \theta}{2} \cos \frac{\theta}{2}$$

$$d_{3/2,1/2}^{3/2} = -\sqrt{3} \frac{1 + \cos \theta}{2} \sin \frac{\theta}{2}$$

$$d_{3/2,-1/2}^{3/2} = \sqrt{3} \frac{1 - \cos \theta}{2} \cos \frac{\theta}{2}$$

$$d_{3/2,-3/2}^{3/2} = -\frac{1 - \cos \theta}{2} \sin \frac{\theta}{2}$$

$$d_{1/2,1/2}^{3/2} = \frac{3 \cos \theta - 1}{2} \cos \frac{\theta}{2}$$

$$d_{1/2,-1/2}^{3/2} = -\frac{3 \cos \theta + 1}{2} \sin \frac{\theta}{2}$$

$$d_{2,2}^2 = \left(\frac{1 + \cos \theta}{2} \right)^2$$

$$d_{2,1}^2 = -\frac{1 + \cos \theta}{2} \sin \theta$$

$$d_{2,0}^2 = \frac{\sqrt{6}}{4} \sin^2 \theta$$

$$d_{2,-1}^2 = -\frac{1 - \cos \theta}{2} \sin \theta$$

$$d_{2,-2}^2 = \left(\frac{1 - \cos \theta}{2} \right)^2$$

$$d_{1,1}^2 = \frac{1 + \cos \theta}{2} (2 \cos \theta - 1)$$

$$d_{1,0}^2 = -\sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta \cos \theta$$

$$d_{1,-1}^2 = \frac{1 - \cos \theta}{2} (2 \cos \theta + 1)$$

$$d_{0,0}^2 = \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right)$$

Figura 3.6: Coeficientes Clebsch-Gordan.

Capítulo 4

Métodos de aproximação

Praticamente cada problema indo além do poço de potencial, do oscilador harmônico ou do átomo de hidrogênio sem spin e campos externos é impossível resolver analiticamente. Nesse capítulo vamos falar de técnicas para resolver aproximadamente problemas em situações mais realísticas. Existem vários métodos dos quais discutiremos os seguintes: 1. O método de perturbação estacionária ou de perturbação dependente do tempo é útil para avaliar pequenas perturbações do sistema, por exemplo, por campos elétricos ou magnéticos externos; 2. o método variacional serve para achar e melhorar chutes para as funções de onda motivadas pelas simetrias do sistema; 3. método WKB semiclássico; 4. o método de campos auto-consistentes é um método iterativo de resolver a equação de Schrödinger.

4.1 Perturbações estacionárias

4.1.1 Método de perturbação independente do tempo

Introduzimos primeiramente a *teoria de perturbação independente do tempo* (TPIT) para sistemas de muitos níveis. Separamos o hamiltoniano em uma parte não perturbada

$$\hat{H}^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle = E^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle , \quad (4.1)$$

e perturbações proporcionais à pequenos parâmetros λ ,

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}^{(1)} + \lambda^2\hat{H}^{(2)} + \dots \quad (4.2)$$

As funções de onda perturbadas são

$$|\psi\rangle = |\psi^{(0)}\rangle + \lambda|\psi^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi^{(2)}\rangle + \dots , \quad (4.3)$$

e as energias

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (4.4)$$

As contribuições $\propto \lambda^n$ são as *correções* de ordem n . A equação que precisamos resolver agora é

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle . \quad (4.5)$$

Inserindo todas as expansões acima e segregando todos as ordens de λ^k , achamos o seguinte sistema de equações,

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle &= E^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle \\ (\hat{H}^{(0)} - E^{(0)})|\psi^{(1)}\rangle &= (E^{(1)} - \hat{H}^{(1)})|\psi^{(0)}\rangle \\ (\hat{H}^{(0)} - E^{(0)})|\psi^{(2)}\rangle &= (E^{(2)} - \hat{H}^{(2)})|\psi^{(0)}\rangle + (E^{(1)} - \hat{H}^{(1)})|\psi^{(1)}\rangle \\ &\dots \end{aligned} \quad (4.6)$$

4.1.1.1 Correção de primeira ordem para a energia

Agora consideramos auto-estados $|\psi_n^{(1)}\rangle$ do sistema perturbado e expandimos a correção de primeira ordem da função de onda em uma combinação linear dos autovetores não perturbados $|\psi_n^{(0)}\rangle \equiv |n\rangle$,

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_m |m\rangle \langle m|\psi_n^{(1)}\rangle. \quad (4.7)$$

Inserimos esta expansão na segunda equação (4.6) e multiplicamos com $\langle n|$

$$\langle n|(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}) \sum_m |m\rangle \langle m|\psi_n^{(1)}\rangle = 0 = \langle n|E_n^{(1)} - \hat{H}^{(1)}|n\rangle. \quad (4.8)$$

Obtemos para a correção de primeira ordem para a energia de estados não perturbados

$$\boxed{E_n^{(1)} = \langle n|\hat{H}^{(1)}|n\rangle}. \quad (4.9)$$

Como primeiro exemplo calcularemos no Exc. 4.6.1.1 a correção de primeira ordem para a energia de um poço unidimensional ligeiramente deformado.

4.1.1.2 Correção de primeira ordem para a função de onda

Agora vamos olhar para a correção de primeira ordem para a função de onda considerando a segunda equação (4.6),

$$\langle m|\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle = \langle m|E_n^{(1)} - \hat{H}^{(1)}|n\rangle. \quad (4.10)$$

Quando $n = m$, o lado esquerdo desta equação desaparece. Portanto, $E_n^{(1)} - \langle n|\hat{H}^{(1)}|n\rangle = 0$, e podemos nós restringir aos termos $n \neq m$ descartando os termos em $E_n^{(1)}$,

$$\langle m|\psi_n^{(1)}\rangle = \frac{E_n^{(1)}\delta_{mn} - \langle m|\hat{H}^{(1)}|n\rangle}{\hat{E}_m^{(0)} - E_n^{(0)}} = \frac{\langle m|\hat{H}^{(1)}|n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (4.11)$$

Obtemos para a correção de primeira ordem para a energia dos estados,

$$\boxed{|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_m |m\rangle \langle m|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} |m\rangle \frac{\langle m|\hat{H}^{(1)}|n\rangle}{\hat{E}_n^{(0)} - E_m^{(0)}}}. \quad (4.12)$$

Esse procedimento simula a distorção do estado por misturas com outros estados. A perturbação induz transições virtuais para outros estados. A perturbação é grande quando os níveis admistos são perto.

Vide Exc. 4.6.1.2. No Exc. 4.6.1.3 calculamos a correção de primeira ordem devido à extensão finita do núcleo do hidrogênio. No Exc. 4.6.1.4 tratamos o acoplamento de dois níveis de energia de um sistema de dois níveis como perturbação em primeira ordem, e comparamos o resultado com a solução exata. O efeito Stark para um elétron confinado numa caixa pode ser discutido (vide Exc. 4.6.1.5) em primeira ordem TPIT.

4.1.1.3 Correção de segunda ordem para a energia

Para calcular a correção de segunda ordem para a energia expandimos a correção de segunda ordem,

$$|\psi_n^{(2)}\rangle = \sum_m |m\rangle \langle m|\psi_n^{(2)}\rangle, \quad (4.13)$$

e importamos na terceira equação (4.6) e multiplicamos com $\langle n|$,

$$\langle n|(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}) \sum_m |m\rangle \langle m|\psi_n^{(2)}\rangle = \langle n|(E_n^{(2)} - \hat{H}^{(2)})|n\rangle + \langle n|(E_n^{(1)} - \hat{H}^{(1)}) \sum_m |m\rangle \langle m|\psi_n^{(1)}\rangle. \quad (4.14)$$

Agora,

$$\sum_m \langle m|\psi_n^{(2)}\rangle (E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) \delta_{nm} = 0 = E_n^{(2)} - \langle n|\hat{H}^{(2)}|n\rangle + \sum_m \langle m|\psi_n^{(1)}\rangle \left(E_n^{(1)} \delta_{nm} - \langle n|\hat{H}^{(1)}|m\rangle \right). \quad (4.15)$$

O lado esquerdo desta equação desaparece. Além disso, no lado direito, para $n \neq m$, o termo $E_n^{(1)} \delta_{nm}$ desaparece e para $n = m$ a parêntese inteira desaparece. Portanto, podemos descartar o termo $E_n^{(1)}$ inteiramente e nós restringir a soma para termos $n \neq m$. Inserindo os coeficientes $\langle m|\psi_n^{(1)}\rangle$ calculados em (4.11), obtemos finalmente,

$$\boxed{E_n^{(2)} = \langle n|\hat{H}^{(2)}|n\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle n|\hat{H}^{(1)}|m\rangle \langle m|\hat{H}^{(1)}|n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}}. \quad (4.16)$$

O primeiro termo é similar à correção de primeira ordem; o valor esperado da perturbação de segunda ordem nos estados não perturbados. O segundo termo descreve o deslocamento das energias através de transições possíveis temporárias para outros estados.

No Exc. 4.6.1.6 tratamos um sistema de 3 níveis acoplados até a segunda ordem perturbativa. O efeito Stark discutido no Exc. 4.6.1.7 precisa do cálculo TPIT até segunda ordem.

4.1.2 TPIT com estados degenerados

Cálculos exatos mostram que o efeito de uma perturbação é maior – porém finito – para estados degenerados. Do outro lado, pelas expressões acima derivadas para as correções tanto das energias quanto das funções de onda, podemos inferir que estas correções podem tornar-se muito grandes para pequenas perturbações ou mesmo divergir.

Felizmente, o fato que cada combinação linear de funções degeneradas também é uma auto-função do hamiltoniano nós dá a liberdade de escolher a combinação mais similar à forma final das funções perturbadas. Por exemplo, considerando uma perturbação por um campo magnético pode tornar-se vantajoso expandir as funções esférica Y_{lm} numa base de coordenadas cilíndricas¹. Veremos no seguinte que podemos resolver ambos os problemas, a seleção da combinação inicial é a prevenção de denominadores divergentes em uma vez, sem especificar a expansão explicitamente.

Consideramos auto-estados $|n, \nu\rangle$ com a energia $E_n^{(0)}$ sendo r vezes degenerada à respeito do número quântico ν , onde $\nu = 1, \dots, r$. Todos estados satisfazem

$$\hat{H}^{(0)}|n, \nu\rangle = E_n^{(0)}|n, \nu\rangle. \quad (4.17)$$

¹Um outro exemplo seria a preferência para a base acoplada $|l, s\rangle j, m_j\rangle$ em comparação com a base desacoplada $|l, m_l, s, m_s\rangle$ sabendo que a degenerescência em j é levada quando existe uma energia associada à interação dos momentos angulares e a degenerescência em m_j é levada quando aplicamos um campo magnético.

Construímos combinações que mais se assemelham aos estados perturbados

$$|\psi_{n\mu}^{(0)}\rangle = \sum_{\nu=1}^r c_{\mu\nu} |n, \nu\rangle . \quad (4.18)$$

Quando a perturbação $\hat{H}^{(1)}$ está aplicada, supomos que o estado $\psi_{n\mu}^{(0)}$ é distorcido para o estado semelhante $\psi_{n\mu}$, e a energia muda de $E_n^{(0)}$ para $E_{n\mu}$. Precisamos agora do índice μ para etiquetar a energia, pois a degenerescência pode ser removida pela perturbação. Como antes, escrevemos agora,

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)} + .. \\ |\psi_{n\mu}\rangle &= |\psi_{n\mu}^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_{n\mu}^{(1)}\rangle + .. \\ E_{n\mu} &= E_n^{(0)} + \lambda E_{n\mu}^{(1)} + .. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Substituição dessas expansões em $\hat{H}|\psi_{n\mu}\rangle = E_{n\mu}|\psi_{n\mu}\rangle$, e coleção das ordens de λ até primeira ordem dá,

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(0)}|\psi_{n\mu}^{(0)}\rangle &= E_n^{(0)}|\psi_{n\mu}^{(0)}\rangle \\ (E_n^{(0)} - \hat{H}^{(0)})|\psi_{n\mu}^{(1)}\rangle &= (E_{n\mu}^{(1)} - \hat{H}^{(1)})|\psi_{n\mu}^{(0)}\rangle . \end{aligned} \quad (4.20)$$

Como antes, tentamos exprimir as correções de primeira ordem para as funções de onda através das funções não perturbadas degeneradas, $|\psi_{n\mu}^{(0)}\rangle$, e não degeneradas, $|\psi_m^{(0)}\rangle$:²

$$|\psi_{n\mu}^{(1)}\rangle = \sum_{\nu} b_{\mu\nu} |\psi_{n\nu}^{(0)}\rangle + \sum_m a_{nm} |\psi_m^{(0)}\rangle . \quad (4.21)$$

Colocando isso na equação de primeira ordem (4.20), obtemos,

$$\sum_{\nu} b_{\mu\nu} (E_n^{(0)} - E_n^{(0)}) |\psi_{n\nu}^{(0)}\rangle + \sum_m a_{nm} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) |\psi_m^{(0)}\rangle = (E_{n\mu}^{(1)} - \hat{H}^{(1)}) |\psi_{n\mu}^{(0)}\rangle . \quad (4.22)$$

O primeiro termo desaparece. Inserindo a expansão (4.18),

$$\sum_m a_{nm} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) |\psi_m^{(0)}\rangle = (E_{n\mu}^{(1)} - \hat{H}^{(1)}) \sum_{\nu} c_{\mu\nu} |n, \nu\rangle , \quad (4.23)$$

e multiplicando os dois lados com $\langle n, \mu|$, obtemos zero na esquerda, pois podemos escolher os estados não-degenerados $|n, \nu\rangle$ ortogonais. Portanto,

$$\sum_{\nu} c_{\mu\nu} \left[E_{n\mu}^{(1)} \langle n, \mu|n, \nu\rangle - \langle n, \mu|H^{(1)}|n, \nu\rangle \right] = 0 . \quad (4.24)$$

Essa *equação secular* (uma para cada μ), e um conjunto de r equações lineares para os coeficientes $c_{\mu\nu}$. A condição para ter soluções não-triviais é,

$$\det \left(\langle n, \nu|H^{(1)}|n, \mu\rangle - E_{n\mu}^{(1)} \delta_{\mu,\nu} \right)_{\mu,\nu} = 0 . \quad (4.25)$$

²Note, que etiquetamos todos os estados *que não são degenerados com o estado sob investigação* $|\psi_{n\mu}^{(1)}\rangle$ com o índice m , mesmo se existem degenerescências entre eles mesmo.

A solução dessa *determinante secular* dá as energias $E_\mu^{(1)}$ procuradas. Depois, a solução da equação secular para cada valor de energia dá os coeficientes definindo a melhor forma de combinações lineares adaptada à perturbação. Diferentemente aos cálculos anteriores com estados degenerados, aqui consideramos combinações lineares dos vetores do subespaço degenerado antes de por a perturbação.

Na prática, aplicamos a teoria de perturbação somente até a ordem mais baixa relevante. Isto é, somente calculamos a correção de segunda ordem se a primeira ordem zera. Um exemplo famoso é o *efeito Stark quadrático* discutido na Sec. 6.2. No caso de autovalores degenerados na ausência de perturbação a primeira ordem sempre vai produzir uma correção notável, como no exemplo do *efeito Stark linear*, também discutido na Sec. 6.2. Por essa razão, não precisamos discutir ordens de perturbação mais elevados no caso de autovalores degenerados.

Exemplo 17 (Perturbação num sistema com dois estados degenerados): Como exemplo consideramos o seguinte hamiltoniano,

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \Delta & \Omega \\ \Omega & \Delta \end{pmatrix}.$$

A solução exata dá os autovalores e os autovetores,

$$E_1 = \Delta + \Omega, \quad E_2 = \Delta - \Omega, \quad |\psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad |\psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Agora dividimos o hamiltoniano em uma parte não perturbada e uma perturbação

$$\hat{H} \equiv \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} = \begin{pmatrix} \Delta & 0 \\ 0 & \Delta \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \Omega \\ \Omega & 0 \end{pmatrix}.$$

Obtemos em ordem zero,

$$E_1^{(0)} = \Delta = E_2^{(0)}, \quad |1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

A aplicação da teoria de perturbação não-degenerada em primeira ordem daria,

$$\langle 1|\hat{H}^{(1)}|1\rangle = 0 = \langle 2|\hat{H}^{(1)}|2\rangle, \quad |\psi_1^{(1)}\rangle = |1\rangle \frac{\langle 1|\hat{H}^{(1)}|2\rangle}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} \rightarrow \infty \leftarrow -|\psi_2^{(1)}\rangle.$$

Isto é, a correção da energia zera em primeira ordem enquanto a correção da função de onda diverge. Obviamente, a base $|\nu\rangle$ obtida pela diagonalização da matriz $\hat{H}^{(0)}$ não é adaptada ao cálculo dos elementos da matriz $\hat{H}^{(1)}$.

Agora, aplicando teoria de perturbação degenerada, obtemos pela determinante secular,

$$0 = \det \left[\langle \nu|\hat{H}^{(1)}|\mu\rangle - E_\mu^{(1)}\delta_{\mu,\nu} \right] = \det \begin{pmatrix} -E_\mu^{(1)} & \Omega \\ \Omega & -E_\mu^{(1)} \end{pmatrix} = (E_\mu^{(1)})^2 - \Omega^2,$$

os autovalores $E_1^{(1)} = \Omega$ e $E_2^{(1)} = -\Omega$ permitindo estabelecer a equação secular,

$$\begin{aligned} c_{11} [E_1^{(1)} - \langle 1|\hat{H}^{(1)}|1\rangle] - c_{12} \langle 1|\hat{H}^{(1)}|2\rangle &= c_{11} [\Omega - 0] - c_{12} \Omega = 0 \\ -c_{21} \langle 2|\hat{H}^{(1)}|1\rangle + c_{22} [E_2^{(1)} - \langle 2|\hat{H}^{(1)}|2\rangle] &= -c_{21} \Omega + c_{22} [-\Omega - 0] = 0. \end{aligned}$$

Obtemos $c_{11} = c_{12}$ e $c_{21} = -c_{22}$ e com isso,

$$|\psi_1^{(0)}\rangle = \sum_\nu c_{1\nu} |\nu\rangle = c_{11} |1\rangle + c_{12} |2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad |\psi_2^{(0)}\rangle = c_{21} |1\rangle + c_{22} |2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Assim, podemos verificar que as correções para as autoenergias,

$$E_1 = E_1^{(0)} + \langle \psi_1^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_1^{(0)} \rangle = \Delta + \Omega \quad , \quad E_2 = E_2^{(0)} + \langle \psi_2^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_2^{(0)} \rangle = \Delta - \Omega \quad ,$$

coincidem com o cálculo exato feito no início. As autofunções $|\psi_1^{(0)}\rangle$ deveriam já estar corrigidas em primeira ordem, por isso,

$$|\psi_1^{(1)}\rangle = |\psi_1^{(0)}\rangle \frac{\langle \psi_1^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_2^{(0)} \rangle}{E_1 - E_2} = 0 = |\psi_2^{(1)}\rangle \quad .$$

No Exc. 4.6.1.8 estudamos um sistema de três níveis parcialmente degenerado e a quebra da degenerescência por uma perturbação. No Exc. 4.6.1.9 trataremos uma perturbação num poço com níveis de energia degenerados.

4.2 Método variacional

4.2.1 A fração de Rayleigh

Supondo que queremos calcular a energia do estado fundamental E_g de um sistema descrito por um hamiltoniano \hat{H} , mas não conhecemos a função de onda e não sabemos como resolver a equação de Schrödinger. Se pelo menos tivéssemos uma boa ideia da forma genérica da solução (gaussiano, sinusoidal,..), poderíamos fazer um chute com um parâmetro livre e otimizar o parâmetro minimizando a energia, que deve ser mínima para o estado fundamental. Isso é exatamente a ideia do *método variacional*. Nota bem que o método variacional só funciona com o estado fundamental.

Para qualquer função ψ sabemos que a *fração de Rayleigh* \mathcal{E} satisfaz,

$$E_g \leq \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \equiv \mathcal{E} \quad , \quad (4.26)$$

não só quando ψ é a função de um estado excitado, mas mesmo quando representa um chute (imperfeito) para o estado fundamental. Assumindo funções normalizadas podemos descartar o denominador $\langle \psi | \psi \rangle = 1$. Para verificar o teorema, expandimos a função ψ em auto-funções (desconhecidas) ortonormais, $|\psi\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle$. Como ψ está normalizada,

$$1 = \langle \psi | \psi \rangle = \sum_{m,n} \langle \psi_m | c_m^* c_n | \psi_n \rangle = \sum_n |c_n|^2 \quad . \quad (4.27)$$

Do mesmo jeito,

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_{m,n} \langle \psi_m | c_m^* \hat{H} c_n | \psi_n \rangle = \sum_n E_n |c_n|^2 \quad . \quad (4.28)$$

Como o estado fundamental é aquele da energia mais baixa, $E_g \leq E_n$, mostramos

$$E_g = E_g \sum_n |c_n|^2 \leq \sum_n E_n |c_n|^2 = \langle \hat{H} \rangle \quad . \quad (4.29)$$

Na prática, o chute ψ_α para o estado fundamental permite calcular uma energia que deve ser minimalizada por

$$\boxed{\frac{\partial \langle \psi_\alpha | \hat{H}_\alpha | \psi_\alpha \rangle}{\partial \alpha} = 0} \quad . \quad (4.30)$$

Nos Excs. 4.6.2.1 e 4.6.2.2 nós aproximaremos do estado fundamental, respectivamente, de um potencial quártico e de um oscilador harmônico tentando vários chutes e otimizando os seus parâmetros livres.

4.2.2 Método de Rayleigh-Ritz

Uma modificação do método variacional é o *método de Rayleigh-Ritz*. Aqui, em vez de utilizar uma função "chute", utilizamos uma combinação linear de auto-funções com coeficientes variáveis: $|\psi\rangle = \sum_k c_k |k\rangle$. Esses variáveis são então otimizados para minimizar a fração de Rayleigh,

$$E_g \leq \frac{\sum_{k,m} c_k c_m \langle k | \hat{H} | m \rangle}{\sum_{k,m} c_k c_m \langle k | m \rangle} = \mathcal{E} , \quad (4.31)$$

onde supomos coeficientes e auto-funções reais. Para isso, as derivadas por todos os coeficientes devem desaparecer:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c_q} &= \frac{\sum_k c_k \langle k | \hat{H} | q \rangle + \sum_m c_m \langle q | \hat{H} | m \rangle}{\sum_{k,m} c_k c_m \langle k | m \rangle} - \frac{\sum_{k,m} c_k c_m \langle k | \hat{H} | m \rangle (\sum_k c_k \langle k | q \rangle + \sum_m c_m \langle q | m \rangle)}{\left(\sum_{k,m} c_k c_m \langle k | m \rangle\right)^2} \\ &= \frac{\sum_k c_k (\langle k | \hat{H} | q \rangle - \mathcal{E} \langle k | q \rangle) + \sum_m c_m (\langle q | \hat{H} | m \rangle - \mathcal{E} \langle q | m \rangle)}{\sum_{k,m} c_k c_m \langle k | m \rangle} = 0 , \end{aligned} \quad (4.32)$$

utilizando a definição de \mathcal{E} (4.31). A equação está satisfeita quando o numerador desaparece:

$$0 = \sum_m c_m (\langle q | \hat{H} | m \rangle - \mathcal{E} \langle q | m \rangle) . \quad (4.33)$$

A condição para a existência de soluções é, que a determinante secular desaparece,

$$0 = \det(\langle q | \hat{H} | m \rangle - \mathcal{E} \langle q | m \rangle) . \quad (4.34)$$

A solução dessa equação leve até um conjunto de valores \mathcal{E} , e o valor mais baixo, \mathcal{E}_{min} , é a melhor aproximação para a energia do estado fundamental. Os coeficientes da função de onda são obtidos resolvendo a auto-equação (4.33) com \mathcal{E}_{min} .

No Exc. 4.6.2.3 usaremos o método de Rayleigh-Ritz para estimar o efeito da massa nuclear finita no átomo de hidrogênio sobre as níveis de energia. No Exc. 4.6.2.4 usaremos o método de Rayleigh-Ritz para encontrar o número máximo de átomos permitindo um condensado de Bose-Einstein estável feito de átomos com força interatômica atraente.

4.3 Aproximação WKB

A *aproximação WKB* (de Wentzel-Kramers-Brillouin) [5, 12, 22] é um método para encontrar soluções aproximadas para equações diferenciais lineares com coeficientes espacialmente variáveis. É tipicamente usada para cálculos em mecânica quântica em que a função de onda é reformulada como uma função exponencial, semi-classicamente expandida, e então a amplitude ou a fase é levada a mudar lentamente. No seguinte, apresentaremos a aproximação WKB aplicada a equação de Schrödinger e exemplificaremos-la em alguns sistemas canônicos.

4.3.1 Aproximação WKB aplicada a equação de Schrödinger

Partindo da equação de Schrödinger [8] independente do tempo,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x) \psi(x) = E \psi(x) , \quad (4.35)$$

reescrevemos ela da seguinte maneira,

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = k(x)\psi(x) . \quad (4.36)$$

com $k(x) = \sqrt{2m[E - V(x)]/\hbar^2}$. Por enquanto, nos restringiremos a energias $E > V(x)$. Nesse regime, em geral as funções de onda são funções complexas, assim podemos escrevê-la em coordenadas polares, contendo uma amplitude $A(x)$ e uma fase $\phi(x)$, ambos números reais:

$$\psi(x) = A(x)e^{i\phi(x)} . \quad (4.37)$$

Substituindo essa função na equação de Schrödinger obtemos um sistema de equações acoplados em termos de $A(x)$ e $\phi(x)$,

$$A'' = A[(\phi')^2 - k^2] \quad \text{e} \quad (A^2\phi')' = 0 . \quad (4.38)$$

As equações (4.39) e (4.37) são completamente equivalentes a equação de Schrödinger. A segunda Eq. (4.38) é de fácil solução,

$$A = \frac{C}{\sqrt{\phi'}} , \quad (4.39)$$

sendo C uma constante real. Não podemos dizer a mesma coisa sobre a resolução da primeira Eq. (4.38). Para resolvê-la vamos fazer a aproximação do método WKB, assumir que A varia lentamente, assim o termo $A'' \rightarrow 0$. Fazendo essa aproximação podemos reescrever a Eq. (4.39) da seguinte forma:

$$(\phi')^2 = k^2 . \quad (4.40)$$

Resolvendo esta última expressão obtemos duas soluções linearmente independentes, $\phi' = \pm k$. Assim obtemos a expressão para o $\phi(x)$:

$$\phi(x) = \pm \int k(x)dx . \quad (4.41)$$

Escrevemos essa integral indefinida porque o termo constante pode ser absorvido pela constante C . Por fim obtemos a expressão para a função de onda na aproximação WKB:

$$\boxed{\psi(x) = \frac{C}{\sqrt{|k(x)|}} e^{\pm \int |k(x)|dx}} . \quad (4.42)$$

Aqui, pegando o valor absoluto do vetor de onda, já generalizamos para o caso que a energia E da partícula seja menor que o potencial $V(x)$ (região classicamente proibida).

Exemplo 18 (Aproximação WKB): A aproximação WKB é um método semiclássico para a solução da equação de Schrödinger que não exige o potencial de ser uma perturbação de um problema solúvel. Em vez disso, ele só assume que certas quantidades clássicas tendo a dimensão da ação (energia por tempo) são muito maiores do que a constante de Planck. Fazendo o ansatz

$$\psi(x) = Ae^{iS(x)/\hbar} ,$$

na equação de Schrödinger unidimensional e independente do tempo, achamos,

$$-\frac{i\hbar}{2m}S''(x) + \frac{1}{2m}S'(x)^2 + V(x) - E = 0 .$$

Agora expandimos o expoente em ordens de \hbar ,

$$S(x) = S_0(x) + \hbar S_1(x) + \frac{\hbar^2}{2} S_2(x) + \dots ,$$

e inserimos na equação de cima. Coletando as ordens em \hbar , achamos nas primeiras ordens,

$$\begin{aligned} \left[\frac{1}{2m} S_0'(x)^2 + V(x) - E \right] \hbar^0 &= 0 \\ \left[-\frac{i\hbar}{2m} S_0''(x) + \frac{1}{m} S_0'(x) S_1'(x) \right] \hbar^1 &= 0 \\ \left[\frac{1}{2m} S_1'(x)^2 - \frac{i}{2m} S_1''(x) \right] \hbar^2 &= 0 . \end{aligned}$$

A solução da equação de zero ordem, $S_0(x) = \pm \int^x \sqrt{2m[E - V(x')]} dx'$, dá

$$\psi(x) = A e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int^x \sqrt{2m[E - V(x')]} dx'} .$$

A aproximação WKB pode ser utilizada descrevendo potências (ou barreiras) contínuas por potenciais constantes por partes. A transmissão $|T|^2$ através destas partes pode ser obtido multiplicando as probabilidades de tunelamento individuais,

$$\ln |T|^2 \simeq -2 \int_{\text{barrier}} \kappa(x) dx ,$$

com $\kappa(x) = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m[V(x) - E]}$.

4.3.2 Fórmulas de conexão

Agora vamos obter as formulas de conexão que interligam as soluções com E acima e abaixo de $V(x)$ nos pontos de retorno, justamente as regiões em que o WKB falha. Aplicaremos em um potencial confinante genérico ilustrado na Fig. 4.1.

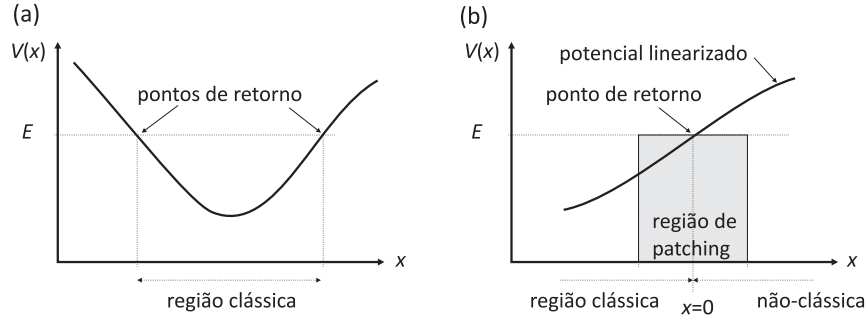


Figura 4.1: (a) Potencial no qual obteremos as formulas de conexão. (b) Ponto de retorno.

Começemos por encontrar as fórmulas de conexão no ponto de retorno à direita [vide Fig. 4.1(a)]. Primeiro deslocamos o sistema de coordenadas de modo que o ponto de retorno coincide com o zero, conforme indicado na Fig. 4.1(b). As soluções WKB conforme visto anteriormente serão dadas pelas seguintes equações:

$$\psi(x) \approx \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{k(x)}} \left[B e^{i \int_x^0 k(x') dx'} + C e^{-i \int_x^0 k(x') dx'} \right] & \text{se } x \leq 0 \\ \frac{1}{\sqrt{k(x)}} D e^{-\int_0^x |k(x')| dx'} & \text{se } x \geq 0 \end{cases} . \quad (4.43)$$

Nas vizinhanças do ponto de retorno aproximamos o potencial por uma reta (expansão em série de Taylor até primeira ordem) com a seguinte dependência funcional,

$$V(x) \approx E + V'(0)x . \quad (4.44)$$

A equação de Schrödinger para este potencial adquire o seguinte formato,

$$\frac{d^2\psi_t}{dx^2} = \alpha^3 x \psi_t , \quad (4.45)$$

com $\alpha = [\frac{2m}{\hbar^2} V'(0)]^{1/3}$. Através da mudança de variável $z = \alpha x$, recaímos na equação de Airy

$$\frac{d^2\psi_t}{dz^2} = z \psi_t , \quad (4.46)$$

tendo como solução uma combinação linear entre as duas soluções da equação de Airy,

$$\psi_t(x) = a\text{Ai}(\alpha x) + b\text{Bi}(\alpha x) . \quad (4.47)$$

Agora vamos analisar as soluções WKB nas duas regiões ao redor do ponto de retorno. Na região classicamente proibida temos que $k(x) = \alpha^{3/2} \sqrt{-x}$, sendo assim $\int_0^x |k(x')| dx' = \frac{2}{3}(\alpha x)^{3/2}$. Assim, a solução WKB na região classicamente proibida nas proximidades do ponto de retorno será dada por:

$$\psi(x) \approx \frac{D}{\sqrt{\hbar} \alpha^{3/4} x^{1/4}} e^{-\frac{2}{3}(\alpha x)^{3/2}} . \quad (4.48)$$

Usando as formas assintóticas das funções de Airy na solução (4.47) obtemos a seguinte expressão para $\psi_t(x)$,

$$\psi_p(x) \approx \frac{a}{2\sqrt{\pi}(\alpha x)^{1/4}} e^{-\frac{2}{3}(\alpha x)^{3/2}} + \frac{b}{\sqrt{\pi}(\alpha x)^{1/4}} e^{\frac{2}{3}(\alpha x)^{3/2}} , \quad (4.49)$$

que quando comparada com a equação (4.48) nos mostra que $a = \sqrt{\frac{4\pi}{\alpha\hbar}} D$ e $b = 0$. Repetindo os passos anteriores na região negativa vemos que a solução WKB em formas assintóticas das soluções de Airy para potencial aproximadamente linear adquire o seguinte formato (com $b = 0$):

$$\psi(x) \approx \frac{1}{\sqrt{\hbar} \alpha^{3/4} (-x)^{1/4}} \left[B e^{i\frac{2}{3}(-\alpha x)^{3/2}} + C e^{-i\frac{2}{3}(-\alpha x)^{3/2}} \right] , \quad (4.50)$$

e

$$\psi_p(x) \approx \frac{a}{\sqrt{\pi}(-\alpha x)^{1/4}} \frac{1}{2i} \left[e^{i\pi/4} e^{i\frac{2}{3}(-\alpha x)^{3/2}} - e^{-i\pi/4} e^{-i\frac{2}{3}(-\alpha x)^{3/2}} \right] . \quad (4.51)$$

Quando comparadas, $\frac{a}{2i\sqrt{\pi}} e^{i\pi/4} = \frac{B}{\sqrt{\hbar\alpha}}$ e $-\frac{a}{2i\sqrt{\pi}} e^{-i\pi/4} = \frac{C}{\sqrt{\hbar\alpha}}$. Em posse de todas essas informações podemos reescrever as soluções WKB para todas as posições no potencial, inclusive nos pontos de retorno (Note que fizemos um deslocamento do ponto de retorno para uma posição arbitrária x_2):

$$\psi(x) \approx \begin{cases} \frac{2D}{\sqrt{k(x)}} \sin \left[\int_x^{x_2} k(x') dx' + \frac{\pi}{4} \right] , & \text{se } x \leq x_2 \\ \frac{D}{\sqrt{k(x)}} e^{-\int_{x_2}^x |k(x')| dx'} , & \text{se } x \geq x_2 \end{cases} . \quad (4.52)$$

Repetindo o processo para um ponto de retorno decrescente [ponto de retorno esquerdo do potencial da Fig. 4.1(a)] obtemos a seguinte expressão:

$$\psi(x) \approx \begin{cases} \frac{D'}{\sqrt{k(x)}} e^{-\int_{x_1}^x |k(x')| dx'} , & \text{se } x \leq x_1 \\ \frac{2D'}{\sqrt{k(x)}} \sin \left[\int_{x_1}^x k(x') dx' + \frac{\pi}{4} \right] , & \text{se } x \geq x_1 \end{cases} . \quad (4.53)$$

Exemplo 19 (Oscilador harmônico): Agora aplicaremos o método WKB em um sistema bastante conhecido: o oscilador harmônico. Calcularemos seus níveis de energia e suas respectivas autofunções.

Auto-energias: Primeiramente note que para um potencial confinante, mais especificamente na região em que $E \geq V(x)$, temos a solução obtida utilizando-se o ponto de retorno à esquerda e à direita, essas duas soluções devem coincidir entre si, ou seja,

$$\frac{2D}{\sqrt{k(x)}} \sin \left[\int_x^{x_2} k(x') dx' + \frac{\pi}{4} \right] \simeq \frac{2D'}{\sqrt{k(x)}} \sin \left[\int_{x_1}^x k(x') dx' + \frac{\pi}{4} \right],$$

e consequentemente os zeros dessas funções, assim o argumento desses senos tem que serem iguais a menos de um múltiplo de π ,

$$\begin{aligned} \int_x^{x_2} k dx' + \frac{\pi}{4} &= - \int_{x_1}^x k dx' - \frac{\pi}{4} + n\pi \\ \left(\int_{x_1}^x + \int_x^{x_2} \right) k dx' &= \left(n - \frac{1}{2} \right) \pi \\ \int_{x_1}^{x_2} k dx' &= \left(n - \frac{1}{2} \right) \pi, \end{aligned} \quad (4.54)$$

com $n = 1, 2, \dots$ (Note que $n \neq 0$, pois a integral (4.54) tem que ser maior que zero). Em posse dessas informações tomemos um potencial harmônico do tipo $V(x) = \frac{1}{2} \kappa x^2$. Neste caso, os pontos de retorno para uma dada energia E serão $-\sqrt{\frac{2E}{\kappa}}$ e $\sqrt{\frac{2E}{\kappa}}$. Para este potencial teremos que $k(x) = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - \frac{1}{2} \kappa x^2)}$. Calculando a integral de $k(x)$ entre esses dois pontos de retorno teremos,

$$\int_{x_1}^{x_2} k(x) dx = \frac{2m}{\hbar} \int_{-\sqrt{2E/\kappa}}^{\sqrt{2E/\kappa}} \sqrt{E - \frac{1}{2} \kappa x^2} dx = \pi E \frac{m}{\kappa} = \left(n - \frac{1}{2} \right) \pi \hbar,$$

isolando para E e tomando $\omega = \sqrt{\kappa/m}$ teremos,

$$E = \left(n - \frac{1}{2} \right) \hbar \omega,$$

com $n = 1, 2, \dots$, espectro exato do oscilador harmônico, mas isso é apenas uma coincidência.

Auto-estados: Agora calcularemos os autoestados do oscilador harmônico. As autofunções foram calculadas no computador mas não nos ateremos aos detalhes computacionais. O primeiro gráfico (Fig. 4.2) compara o primeiro estado excitado exato com aquele obtido utilizando-se do método WKB.

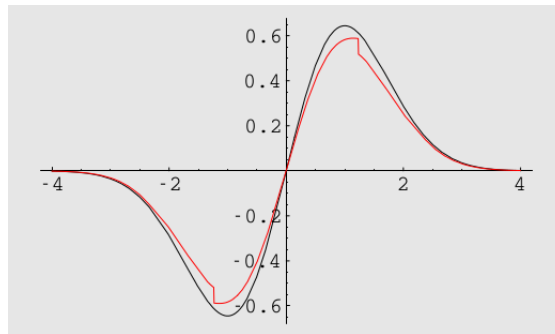


Figura 4.2: Primeiro estado excitado calculados exatamente e através da aproximação WKB.

Note que a aproximação WKB é muito boa em $x \rightarrow 0$ e $x \rightarrow \infty$, regiões em que a diferença

entre a energia do oscilador e o potencial são grandes ($E \gg V(x \rightarrow 0)$ e $E \ll V(x \rightarrow \infty)$), pois justo nesses domínios o comprimento de onda $\lambda(x)$ adquire os menores valores, pois é proporcional a $|1/\sqrt{E - V(x)}|$, assim a região espacial em que o potencial precisa ser praticamente constante é menor, fazendo com que a aproximação tenha seus resultados mais próximos do exato. Agora nas regiões intermediárias a diferença entre E e $V(x)$ começa a diminuir, locais em que a aproximação WKB adquire seus piores resultados.

Conforme aumentamos a energia do oscilador harmônico, a aproximação começa a se tornar cada vez melhor (pelo mesmo motivo apresentado no parágrafo anterior). No gráfico seguinte observamos tal efeito para $n = 10$.

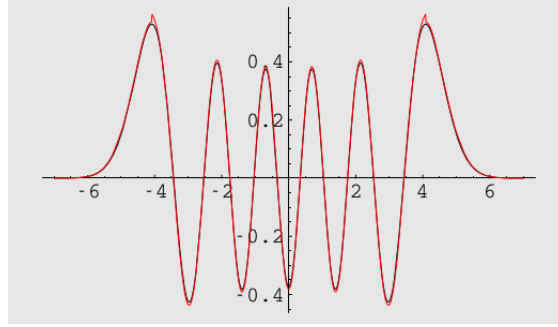


Figura 4.3: Estado $n = 10$ calculados exatamente e através da aproximação WKB.

Exemplo 20 (Átomo de hidrogênio): Autoenergias: Vamos repetir o procedimento executado para o átomo de hidrogênio. O potencial efetivo para o átomo de hidrogênio é dado por

$$V(x) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2}.$$

Note que o método WKB para este caso obedece a relação (4.54), assim teremos,

$$\begin{aligned} \int_{r_1}^{r_2} p(r) dr &= \sqrt{2m} \int_{r_1}^{r_2} \sqrt{E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2}} dr \\ &= \sqrt{-2mE} \int_{r_1}^{r_2} \frac{1}{r} \sqrt{-r^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 E} r + \frac{\hbar^2}{2mE} l(l+1)} dr. \end{aligned}$$

Note que $E < 0$. Vamos fazer a seguinte substituição para facilitar as manipulações algébricas,

$$B = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 E} \quad \text{e} \quad C = -\frac{\hbar^2}{2mE} l(l+1).$$

Os pontos de retorno r_1 e r_2 são dados pelas seguintes expressões,

$$r_1 = \frac{B - \sqrt{B^2 - 4C}}{2} \quad \text{e} \quad r_2 = \frac{B + \sqrt{B^2 - 4C}}{2}.$$

Assim, retomando a integral teremos o seguinte:

$$\begin{aligned} \int_{r_1}^{r_2} p(r) dr &= \sqrt{-2mE} \int_{r_1}^{r_2} \frac{1}{r} \sqrt{(r-r_1)(r_2-r)} dr = \sqrt{-2mE} \frac{\pi}{2} (\sqrt{r_2} - \sqrt{r_1})^2 \\ &= \sqrt{-2mE} \frac{\pi}{2} (r_1 + r_2 - 2r_1 r_2) = \sqrt{-2mE} \frac{\pi}{2} (B - 2\sqrt{C}) \\ &= \frac{\pi}{2} \left(-\frac{e^2 \sqrt{2m}}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{-E}} - 2\hbar \sqrt{l(l+1)} \right) = \left(n - \frac{1}{2} \right) \pi \hbar. \end{aligned}$$

Isolando E obtemos o espectro de energia do átomo de hidrogênio na aproximação WKB:

$$E = -\frac{m}{2\hbar} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{\left[n - 1/2 + l(l+1) \right]^2} = -\frac{13.6}{\left[n - 1/2 + l(l+1) \right]^2} eV .$$

Note que para altas energias ($n \gg l$), recuperamos a expressão de Bohr.

4.4 Perturbações temporais

Perturbações temporais tipicamente ocorrem quando subitamente ligamos um campo externo que influencia o movimento ou o spin das partículas, ou quando o campo varia com o tempo, por exemplo um campo eletromagnético. Vamos primeiro estudar um sistema de dois níveis sujeito a uma perturbação temporal.

4.4.1 Sistema de dois níveis

Escrevemos a perturbação

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}(t) . \quad (4.55)$$

Como no caso da perturbação estacionária, escrevemos as energias e auto-funções do sistema não-perturbado,

$$\hat{H}^{(0)}|n\rangle = E_n|n\rangle . \quad (4.56)$$

Lembrando que essa equação de Schrödinger estacionária foi obtida à partir da equação de Schrödinger dependente do tempo mediante um ansatz de separação (1.52), a evolução temporal dessas auto-funções é dada por,

$$|\psi_n^{(0)}(t)\rangle = |n\rangle e^{-iE_n t/\hbar} . \quad (4.57)$$

Para pequenas perturbações podemos esperar que o ansatz,

$$|\psi^{(1)}(t)\rangle = a_1(t)|\psi_1^{(0)}(t)\rangle + a_2(t)|\psi_2^{(0)}(t)\rangle , \quad (4.58)$$

é bom. Note, que não só as auto-funções oscilam, mas os coeficientes também dependem do tempo, pois a composição dos estados pode mudar. A probabilidade instantânea de encontrar o sistema no estado n é $|a_n(t)|^2$. Importando a combinação linear na equação de Schrödinger,

$$\left[\hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}(t) \right] |\psi^{(1)}(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi^{(1)}(t)\rangle , \quad (4.59)$$

achamos

$$\begin{aligned} & a_1 \hat{H}^{(0)}|\psi_1^{(0)}\rangle + a_2 \hat{H}^{(0)}|\psi_2^{(0)}\rangle + a_1 \hat{H}^{(1)}|\psi_1^{(0)}\rangle + a_2 \hat{H}^{(1)}|\psi_2^{(0)}\rangle \\ &= i\hbar \left[\frac{\partial a_1}{\partial t} |\psi_1^{(0)}\rangle + \frac{\partial a_2}{\partial t} |\psi_2^{(0)}\rangle + a_1 \frac{\partial |\psi_1^{(0)}\rangle}{\partial t} + a_2 \frac{\partial |\psi_2^{(0)}\rangle}{\partial t} \right] \\ \implies & a_1 \hat{H}^{(1)}|\psi_1^{(0)}\rangle + a_2 \hat{H}^{(1)}|\psi_2^{(0)}\rangle = i\hbar \dot{a}_1 |\psi_1^{(0)}\rangle + i\hbar \dot{a}_2 |\psi_2^{(0)}\rangle , \end{aligned} \quad (4.60)$$

pois os outros termos satisfazem a equação de Schrödinger de zero ordem. Substituindo pelas auto-funções estacionárias,

$$a_1 e^{-iE_1 t/\hbar} \hat{H}^{(1)}|1\rangle + a_2 e^{-iE_2 t/\hbar} \hat{H}^{(1)}|2\rangle = i\hbar \dot{a}_1 e^{-iE_1 t/\hbar} |1\rangle + i\hbar \dot{a}_2 e^{-iE_2 t/\hbar} |2\rangle , \quad (4.61)$$

e multiplicando essa equação com $\langle 1|\times$ e $\langle 2|\times$, achamos com a abreviação $\hbar\omega_0 \equiv E_2 - E_1$,

$$i\hbar\dot{a}_1 = a_1\langle 1|\hat{H}^{(1)}|1\rangle + a_2e^{-i\omega_0 t}\langle 1|\hat{H}^{(1)}|2\rangle \quad \text{e} \quad i\hbar\dot{a}_2 = a_1e^{i\omega_0 t}\langle 2|\hat{H}^{(1)}|1\rangle + a_2\langle 2|\hat{H}^{(1)}|2\rangle. \quad (4.62)$$

Frequentemente, a perturbação só induz um acoplamento, mas não influencia as energias diretamente, $\langle n|\hat{H}^{(1)}|n\rangle = 0$,

$$\dot{a}_1 = a_2 \frac{e^{-i\omega_0 t}}{i\hbar} \langle 1|\hat{H}^{(1)}|2\rangle \quad \text{e} \quad \dot{a}_2 = a_1 \frac{e^{i\omega_0 t}}{i\hbar} \langle 2|\hat{H}^{(1)}|1\rangle. \quad (4.63)$$

Sem perturbação, $\langle m|\hat{H}^{(1)}|n\rangle = 0$, não se desenvolve uma dinâmica; as auto-funções evoluem independentemente.

Exemplo 21 (*A formula de Rabi*): Agora, uma perturbação seja de repente ligada no tempo $t = 0$, $\langle 1|\hat{H}^{(1)}|2\rangle \equiv \hbar\Omega \cdot \Theta(t)$. Com as equações de movimento podemos, começando com a situação inicial $a_1(0)$ e $a_2(0)$, calcular a evolução temporal,

$$\dot{a}_1 = -i\Omega a_2 e^{-i\omega_0 t} \quad \text{e} \quad \dot{a}_2 = -i\Omega^* a_1 e^{i\omega_0 t}.$$

Resolvemos esse sistema de equações diferenciais diferenciando uma e substituindo a outra,

$$\ddot{a}_2 = -i\dot{a}_1 \Omega^* e^{i\omega_0 t} + \omega_0 a_1 \Omega^* e^{i\omega_0 t} = -a_2 |\Omega|^2 + i\omega_0 \dot{a}_2.$$

Achamos soluções pelo ansatz $a_2 = e^{i\omega_0 t/2}(Ae^{iGt} + Be^{-iGt})$. A equação para a_2 dá,

$$\begin{aligned} & (iG + \tfrac{i}{2}\omega_0)^2 Ae^{iGt+i\omega_0 t/2} + (-iG + \tfrac{i}{2}\omega_0)^2 Be^{-iGt+i\omega_0 t/2} \\ &= -|\Omega|^2 (Ae^{iGt+i\omega_0 t/2} + Be^{-iGt+i\omega_0 t/2}) \\ &+ i\omega_0 \left[(iG + \tfrac{i}{2}\omega_0) Ae^{iGt+i\omega_0 t/2} + (-iG + \tfrac{i}{2}\omega_0) Be^{-iGt+i\omega_0 t/2} \right]. \end{aligned}$$

Separando as parte em A e em B obtemos duas equações com o mesmo resultado,

$$G^2 = |\Omega|^2 + \tfrac{1}{4}\omega_0^2.$$

Ω se chama *frequência de Rabi* e G e a *frequência generalizada de Rabi*. Utilizando as condições iniciais, $a_1(0) = 1$ e $a_2(0) = 0$, podemos fixar um dos coeficientes A e B , pois $a_2(0) = A + B = 0$,

$$a_2 = 2iAe^{i\omega_0 t/2} \sin Gt.$$

Importamos agora essa solução na a equação diferencial para a_1 ,

$$\dot{a}_1 = 2\Omega Ae^{-i\omega_0 t/2} \sin Gt.$$

A integral é

$$a_1(t) = \int_0^t 2\Omega Ae^{-i\omega_0 t'/2} \sin Gt' dt' = -\frac{2A}{\Omega^*} e^{-i\omega_0 t/2} (G \cos Gt + \tfrac{1}{2}i\omega_0 \sin Gt).$$

Utilizando a condição de normalização,

$$\begin{aligned} 1 &= |a_1|^2 + |a_2|^2 = \left| -\frac{2A}{\Omega^*} e^{-i\omega_0 t/2} (G \cos Gt + \tfrac{1}{2}i\omega_0 \sin Gt) \right|^2 + \left| 2iAe^{i\omega_0 t/2} \sin Gt \right|^2 \\ &= \frac{4A^2}{|\Omega|^2} (G^2 \cos^2 Gt + \tfrac{1}{4}\omega_0^2 \sin^2 Gt) + 4A^2 \sin^2 Gt = 4A^2 \frac{G^2}{|\Omega|^2}. \end{aligned}$$

Portanto, $A = |\Omega|/2G$. Em geral, podemos escolher Ω real, e a solução final fica

$$a_1(t) = -e^{-i\omega_0 t/2} \left(\cos Gt + \frac{i\omega_0}{2G} \sin Gt \right) \quad \text{e} \quad a_2(t) = \frac{i\Omega}{G} e^{i\omega_0 t/2} \sin Gt.$$

Quando as energias E_n são degeneradas, sob a influencia da perturbação, as populações do sistema oscilam com a frequência de Rabi Ω . Quando as energias são diferentes, a frequência de oscilação é maior, mas a amplitude diminui também. O estado inicialmente vazio nunca alcança a população 1. No Exc. 4.6.4.1 calculamos o tempo necessário para permitir à perturbação inverter a população de um estado de dois níveis.

4.4.2 Método de perturbação dependente do tempo

Agora vamos estudar sistemas com muitos níveis.

Na *teoria de perturbação dependente do tempo* (TPDT) separamos o hamiltoniano em uma parte estacionária e uma parte dependente do tempo,^{3,4}

$$\hat{H}(t) = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)}(t) . \quad (4.64)$$

Como sempre, esse hamiltoniano satisfaz a equação de Schrödinger,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle . \quad (4.65)$$

Agora fazemos uma transformação unitária para *imagem de interação* com $S(t) = e^{-i\hat{H}^{(0)}t/\hbar}$ substituindo $|\psi(t)\rangle \equiv S(t)|\phi(t)\rangle$ e $\hat{H}^{(1)}(t) \equiv S(t)\hat{W}(t)S^{-1}(t)$ na equação de Schrödinger. Esse procedimento remove a parte estacionária,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\phi(t)\rangle = \lambda \hat{W}(t) |\phi(t)\rangle . \quad (4.66)$$

Se W também seria independente do tempo, a solução seria simplesmente $|\phi(t)\rangle = e^{-i\hat{W}t/\hbar} |\phi(0)\rangle$. Senão, integramos a equação,

$$|\phi(t)\rangle = |\phi(0)\rangle + \frac{\lambda}{i\hbar} \int_0^t \hat{W}(\tau) |\phi(\tau)\rangle d\tau . \quad (4.67)$$

Substituindo $|\phi(\tau)\rangle$ by $|\phi(t)\rangle$ iteramos essa equação,

$$\begin{aligned} |\phi(t)\rangle &= |\phi(0)\rangle + \frac{\lambda}{i\hbar} \int_0^t \hat{W}(\tau_1) \left(|\phi(0)\rangle + \frac{\lambda}{i\hbar} \int_0^{\tau_1} \hat{W}(\tau_2) |\phi(\tau_2)\rangle d\tau_2 \right) d\tau_1 \\ &= |\phi(0)\rangle + \frac{\lambda}{i\hbar} \int_0^t \hat{W}(\tau_1) d\tau_1 |\phi(0)\rangle + \left(\frac{\lambda}{i\hbar} \right)^2 \int_0^t \hat{W}(\tau_1) \int_0^{\tau_1} \hat{W}(\tau_2) |\phi(\tau_2)\rangle d\tau_2 d\tau_1 \\ &= \left[\sum_{n=1}^N \left(\frac{\lambda}{i\hbar} \right)^n \int_0^t \hat{W}(\tau_1) \int_0^{\tau_1} \hat{W}(\tau_2) \dots \int_0^{\tau_{n-1}} \hat{W}(\tau_n) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n \right] |\phi(0)\rangle + o(\lambda^{N+1}) . \end{aligned} \quad (4.68)$$

Para $N = 1$, obtemos a primeira ordem da série de perturbação⁵

$$|\phi(t)\rangle = \left(1 + \frac{\lambda}{i\hbar} \int_0^t \hat{W}(\tau) d\tau \right) |\phi(0)\rangle . \quad (4.69)$$

³Veja Becker-Sauter II, p.118ff e [19], p.104ff. Um tratamento alternativo se acha em [14], p.191ff ou em Blochinzew, p.332ff.

⁴Note, substituindo W por $\hat{H}^{(1)}$ a equação (4.66), $i\hbar \partial_t |\phi(t)\rangle = \hat{H}^{(1)}(t) |\phi(t)\rangle$, corresponde a uma aproximação perturbativa de primeira ordem, isto é, os autovalores da perturbação $\hat{H}^{(1)}$ são calculados com os autovetores do sistema não perturbado. Assim, em primeira ordem TPDT podemos substituir W por $\hat{H}^{(1)}$.

⁵Para as ordens elevadas

$$|\phi(t)\rangle \approx \left[\sum_{n=1}^N \left(\frac{\lambda}{i\hbar} \right)^n \left(\int_0^t \hat{W}(\tau) d\tau \right)^n \right] |\phi(0)\rangle = T \left[\exp \left(\frac{\lambda}{i\hbar} \int_0^t \hat{W}(\tau) d\tau \right) \right] |\phi(0)\rangle .$$

Os estados estacionários do hamiltoniano não-perturbado sejam dados por $\hat{H}^{(0)}|f\rangle = E_f|f\rangle$. Agora, os estados perturbados são expandidos nessa base, $|\psi(t)\rangle = \sum_f |f\rangle a_f(t)$. Os coeficientes da expansão são,

$$\begin{aligned} a_f(t) &= \langle f|\psi(t)\rangle = \langle f|S(t)|\phi(0)\rangle \\ &= \langle f|S(t)|\phi(0)\rangle + \frac{\lambda}{i\hbar} \langle f|S(t) \int_0^t \hat{W}(\tau)|\phi(0)\rangle d\tau \\ &= \langle f|\psi(0)\rangle + \frac{\lambda}{i\hbar} \langle f| \int_0^t S(\tau) \hat{W}(\tau) S^{-1}(\tau) |\psi(0)\rangle d\tau . \end{aligned} \quad (4.70)$$

Agora, o sistema seja inicialmente no auto-estado $|\psi(0)\rangle = |i\rangle$. As amplitudes são então,

$$\begin{aligned} a_{i \rightarrow f}(t) &= \langle f|i\rangle + \frac{\lambda}{i\hbar} \int_0^t e^{iE_f\tau/\hbar} \langle f|\hat{W}(\tau)|i\rangle e^{-iE_i\tau/\hbar} d\tau \\ &= \delta_{if} + \frac{\lambda}{i\hbar} \int_0^t \langle f|\hat{W}(\tau)|i\rangle e^{i\omega_{if}\tau} d\tau . \end{aligned} \quad (4.71)$$

O potencial variável é considerado como uma perturbação, e uma variação do estado do sistema está observada. Como a energia não é conservada, $[\partial_t, \hat{H}(t)] \neq 0$, a dependência do tempo não é separável e o sistema troca energia com o potencial. Na teoria de perturbação de primeira ordem a gente só considera perturbações fracas, i.e. o estado inicial está gradualmente esvaziado, $a_{i \rightarrow i}(dt) \approx a_{i \rightarrow i}(0) = 1$. Para um estado inicialmente vazio o crescimento é obviamente considerável. Para $i \neq f$ temos

$$\boxed{da_{i \rightarrow f}(t) = a_{i \rightarrow f}(dt) - a_{i \rightarrow f}(0) = \frac{\lambda}{i\hbar} \langle f|\hat{W}(t)|i\rangle e^{i\omega_{if}t} dt} . \quad (4.72)$$

Essa formula é nada mais do que uma generalização da formula (4.63) obtida para um sistema de dois níveis assumindo que o estado inicial não se esvazia consideravelmente. No Exc. 4.6.4.2 calculamos a dinâmica de um oscilador harmônico perturbado por uma força decaindo.

4.4.3 Métodos numéricos

As softwares "Maple" ou "Matematica" são bem úteis para cálculos analíticos, isto é, multiplicar matrizes ou determinar autovalores. Para cálculos numéricos a software "Matlab" é mais adaptada. Por exemplo, a evolução temporal de uma equação de Schrödinger,

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\hat{H}t/\hbar} |\psi(0)\rangle , \quad (4.73)$$

pode ser calculada numa linha só usando a função Matlab "expm".

Quando o sistema varia com o tempo, $\hat{H}(t)$, podemos dividir o tempo em pequenas unidades dt e propagar a função de onda como,

$$|\psi(t+dt)\rangle = e^{-i\hat{H}(t)dt/\hbar} |\psi(t)\rangle \simeq |\psi(t)\rangle \left(1 - i\frac{\hat{H}}{\hbar} dt\right) , \quad (4.74)$$

e reinserir a solução continuamente. Esse *método de Newton* não converge rapidamente (dt deve ser escolhido suficientemente pequeno, quando $\hat{H}(t)$ varia rapidamente), mas existem outros métodos mais sofisticados como o *método de Runge-Kutta*.

Uma variação deste método é o método chamado de *steepest descent*. Este método é similar ao método de Newton Eq. (4.74), mas substituí o tempo dt por um tempo imaginário. Com

isso, a evolução temporal coerente da equação de Schrödinger é substituída por uma evolução dissipativa. A perda de energia leva o sistema automaticamente para o estado fundamental. O método também se aplica para equações mais complicadas do que a equação de Schrödinger, por exemplo, a *equação de Gross-Pitaevskii*⁶.

Um outro método numérico frequentemente utilizado na mecânica quântica é o método chamado de *simulações de Monte-Carlo da função de onda*. Este método simula trajetórias de sistemas quânticas tratando o ruído quântico intrínseco como processos aleatórios afetando a uniformidade da trajetória. A vantagem do método é que se aplica também para sistemas dissipativos.⁷

4.5 Transições

4.5.1 Taxas de transições

Para começar, consideramos uma perturbação \hat{W} constante subitamente ligada em $t = 0$. Na imagem de Schrödinger podemos escrever

$$a_{i \rightarrow f}(t) = \delta_{if} + \frac{\lambda}{i\hbar} \langle f|W|i \rangle \int_0^t e^{i\omega_{if}\tau} d\tau = \delta_{if} + \frac{\lambda}{i\hbar} \langle f|W|i \rangle \frac{1 - e^{i\omega_{if}t}}{i\omega_{if}} . \quad (4.75)$$

Obtemos para $i \neq f$,

$$|a_{i \rightarrow f}(t)|^2 = \frac{\lambda^2}{\hbar^2} |\langle f|W|i \rangle|^2 \frac{\sin^2(\omega_{if}t/2)}{(\omega_{if}/2)^2} . \quad (4.76)$$

Assim⁸

$$\frac{d}{dt} |a_{i \rightarrow f}(t)|^2 = \frac{\lambda^2}{\hbar^2} |\langle f|W|i \rangle|^2 \frac{\sin \omega_{if}t}{\omega_{if}/2} = \frac{2\pi\lambda^2}{\hbar^2} |\langle f|W|i \rangle|^2 \delta(\omega_f - \omega_i) , \quad (4.77)$$

para $t \rightarrow \infty$ utilizando $\frac{\sin xt}{x} = \int_{-t}^t e^{ixt} dt \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 2\pi\delta(x)$.

A generalização dessa taxa de transições para todas ordens de perturbação é

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} = & \frac{2\pi\lambda^2}{\hbar^2} \sum_f \left| \langle f|W|i \rangle + \frac{\lambda}{\hbar} \sum_l \frac{\langle f|W|l \rangle \langle l|W|i \rangle}{\omega_i - \omega_l} + \dots \right. \\ & \left. + \frac{\lambda^n}{\hbar^n} \sum_{l_1, \dots, l_{n-1}} \frac{\langle f|W|l_1 \rangle \langle l_1| \dots | l_{n-1} \rangle \langle l_{n-1}|W|i \rangle}{(\omega_i - \omega_{l_1}) \dots (\omega_i - \omega_{l_{n-1}})} \right|^2 \delta(\omega_{if}) , \end{aligned} \quad (4.78)$$

onde vários canais de decaimento f tenham sido considerados. No Exc. 4.6.5.1 estudaremos

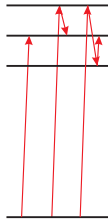


Figura 4.4: Visualização gráfica das várias ordens de transições.

⁶Vide a apostila do curso *Óptica Atômica* do mesmo autor.

⁷Vide a apostila do curso *Interação da luz com a matéria* do mesmo autor.

⁸Utilizamos as regras trigonométricas $\sin x = 2 \sin \frac{x}{2} \cos \frac{x}{2}$ e $\sin^2 x = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos 2x$.

como a velocidade de uma perturbação influencia a taxa de transição.

Em pratica, muitas vezes as mudanças que fazemos num sistema são lentas e os tempos das observações são longos, pois as frequências das transições são altas $\omega_{fi}/2\pi \simeq \text{THz}$. Uma análise temporal de $|a_{i \rightarrow f}(t)|^2$ para tempos intermediários mostre, que para variações lentas, $\gamma \ll \omega_{fi}$, o sistema se aproxima adiabaticamente da situação final. Para $\gamma \simeq \omega_{fi}$, o sistema recebe um choque e exibe transientes oscilantes. Para $\gamma > \omega_{fi}$, observamos oscilações violentas com a amplitude máxima.

4.5.2 Perturbações periódicas

Consideramos, agora, o caso de uma perturbação oscilatória, por exemplo um campo eletromagnético. Em princípio, o conhecimento das resposta do sistema para perturbações periódicas nós permite tratar perturbações arbitrárias, pois podemos expandir-lhes em séries de Fourier. Tratamos primeiro transições entre níveis discretos, antes de considerar estados incorporados em contínuos,

$$\hat{W}(t) = \begin{cases} 0 & \text{para } t < 0 \\ 2\hat{W}_0 \cos \omega t & \text{para } t \geq 0 \end{cases} . \quad (4.79)$$

A taxa de transição fica

$$a_{i \rightarrow f}(t) = \frac{\langle f | \hat{W}_0 | i \rangle}{i\hbar} \int_0^t 2e^{i\omega_{fi}\tau} \cos \omega t d\tau = \frac{\langle f | \hat{W}_0 | i \rangle}{i\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} - 1}{i(\omega_{fi} + \omega)} + \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{i(\omega_{fi} - \omega)} \right] . \quad (4.80)$$

O primeiro termo sendo pequeno, desprezamos ele na *aproximação da onda rotativa* (rotating wave approximation, RWA). Obtemos,

$$|a_{i \rightarrow f}(t)|^2 = \frac{|\langle f | \hat{W}_0 | i \rangle|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2 \frac{1}{2}(\omega_{fi} - \omega)t}{\frac{1}{4}(\omega_{fi} - \omega)^2} . \quad (4.81)$$

Isso é o mesmo resultado como na formula de Rabi (4.88), só que a diferenca de energia entre os estados ω_{fi} é deslocada pela frequência da perturbação ω . A quantidade $\Delta_{fi} \equiv \omega - \omega_{fi}$ se chama dessintonia. A taxa de transição é máxima quando tem ressonância, isto é $\Delta_{fi} = 0$. Neste caso,

$$|a_{i \rightarrow f}(t)|^2 \longrightarrow \frac{|\langle f | \hat{W}_0 | i \rangle|^2}{\hbar^2} t^2 . \quad (4.82)$$

Isso pode ser visto, expandindo o numerador numa serie de Taylor para pequenos $(\omega_{fi} - \omega)t$.

Note, que a probabilidade excede 1 para tempos longos, o que não pode ocorrer. De fato, a restrição para a primeira ordem na expansão de Taylor utilizada na derivação na última equação deixe de ser válida para tempos longos, quando $(\omega_{fi} - \omega)t > 1$, e precisamos tomar em conta ordens superiores.

4.5.2.1 Transições para níveis contínuas

Quando o estado final fica dentro de um contínuo, a formula (4.81) deve ser generalizada. Com a *densidade dos estados* escrita na forma $\rho(E)$, onde $\rho(E)dE$ é o número de estados encontrados no intervalo de energias entre E e $E + dE$, a probabilidade de transição é

$$P_{i \rightarrow F}(t) = \int_{E_{min}}^{E_{max}} |a_{i \rightarrow f}(t)|^2 \rho(E_f) dE_f , \quad (4.83)$$

onde $E \in [E_{\min}, E_{\max}]$ é o regime de energias alcançável pela perturbação. Agora,

$$P_{i \rightarrow F}(t) = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \frac{|\langle f | \hat{W}_0 | i \rangle|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2 \frac{1}{2\hbar}(E_f - E_i)t}{\frac{1}{4\hbar^2}(E_f - E_i)^2} \rho(E_f) dE_f . \quad (4.84)$$

Com a substituição $x \equiv (E_f - E_i)/2\hbar$ escrevemos,

$$P_{i \rightarrow F}(t) = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \frac{|\langle f | \hat{W}_0 | i \rangle|^2 t^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2 xt}{(xt)^2} \rho(x) dx . \quad (4.85)$$

Utilizando a representação da função δ , $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{t}{\pi} \text{sinc}^2 nx$, obtemos,

$$P_{i \rightarrow F}(t) = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \frac{|\langle f | \hat{W}_0 | i \rangle|^2 t^2}{\hbar^2} \frac{\pi}{t} \delta(x) \rho(x) dx = \frac{\pi |\langle f | \hat{W}_0 | i \rangle|^2 t}{\hbar^2} \rho(x=0) . \quad (4.86)$$

A taxa de transição é,

$$\frac{dP_{i \rightarrow F}(t)}{dt} = \frac{\pi |\langle f | \hat{W}_0 | i \rangle|^2}{\hbar^2} \rho\left(\frac{E_f}{\hbar} = \frac{E_i}{\hbar}\right) , \quad (4.87)$$

ou,

$$\frac{dP_{i \rightarrow F}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{W}_0 | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i) . \quad (4.88)$$

Essa expressão se chama *regra de ouro de Fermi*. No Exc. 4.6.5.2 calculamos o efeito fotoelétrico.

4.5.2.2 Distribuição continua de frequências

Para derivar a Eq. (4.81), consideramos perturbações com frequências de oscilação fixa. Para tratar distribuições de frequências $\varrho(\omega)$, devemos generalizar esta equação calculando o integral

$$\begin{aligned} |a_{i \rightarrow f}(t)|^2 &= \frac{|\langle f | \hat{W}_0 | i \rangle|^2}{\hbar^2} \int \varrho(\omega) \frac{\sin^2 \frac{1}{2}(\omega_{fi} - \omega)t}{(\omega_{fi} - \omega)^2} d\omega \\ &\simeq \frac{|\langle f | \hat{W}_0 | i \rangle|^2}{2\hbar^2} t \varrho(\omega_{fi}) \int_{-\infty}^{\infty} \text{sinc}^2 x dx = \frac{\pi}{2\hbar^2} t |\langle f | \hat{W}_0 | i \rangle|^2 \varrho(\omega_{fi}) . \end{aligned} \quad (4.89)$$

A aproximação $\varrho(\omega) = \varrho(\omega_{fi})$ pode ser feita, se a largura da função sinc é muito mais fina do que a distribuição de frequência, o que é o caso para tempos suficientemente longos, $t \gg \pi/2\Delta_{fi}$.

A força da transição depende da forma da perturbação \hat{W} e do jeito como ela acopla aos estados que ela está conectando. Na *aproximação dipolar*, que vale quando $\lambda \gg a_B$, a *transição elétrica dipolar* (notação $E1$) é descrita por,

$$\hat{W} = -e\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathcal{E} = -e\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathcal{E}_0 \cos \omega t , \quad (4.90)$$

mas também existem a *transição quadrupolar* (notação $E2$) e transições de ordem superior. Veremos depois, que transições espontâneas só acontecem por radiação dipolar. A matriz $\mathbf{D}_{fi} \equiv \langle f | e\hat{\mathbf{r}} | i \rangle$ se chama *matriz de transição dipolar*. Escolhendo uma polarização linear da luz como $\mathcal{E}_0 = \mathcal{E}_{z0}\hat{e}_z$, é suficiente calcular a projeção do momento dipolar sobre o eixo z escrevendo $\hat{z} = \hat{r} \cos \theta$, a matriz para uma transição $|n_i l_i m_i\rangle \rightarrow |n_f l_f m_f\rangle$ pode ser calculada por

$$\begin{aligned} D_{n_f l_f m_f; n_i l_i m_i}^z &= e \int R_{n_f l_f} Y_{l_f m_f} \hat{\mathbf{r}} R_{n_i l_i} Y_{l_i m_i} d^3 r \\ &= e \int_0^\infty R_{nl} r^3 R_{n'l'} dr \int_0^\pi P_l^m P_{l'}^{m'} \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\phi} d\phi , \end{aligned} \quad (4.91)$$

O segundo integral desaparece, senão $l - l' = \pm 1$. O terceiro integral desaparece, senão $m - m' = 0, \pm 1$.

A taxa de *absorção* de um campo de luz é,

$$R_{i \rightarrow f} \equiv \frac{1}{3} \dot{P}_{i \rightarrow f} , \quad (4.92)$$

porque o vetor \mathcal{E} pode ter qualquer polarização, mas só polarizações em direção da oscilação do momento dipolar contribuem. O resultado (4.89) é simétrico sobre intercâmbio dos estados iniciais e finais. Portanto, a taxa para o processo de *emissão induzida* de luz é a mesma,

$$R_{f \rightarrow i} = R_{i \rightarrow f} = \frac{\pi}{6\hbar^2} \mathcal{E}_0^2 |D_{fi}|^2 \varrho(\omega_{fi}) . \quad (4.93)$$

4.5.3 Radiação do corpo negro

Fazemos, agora, um passa por traz e calculamos a densidade dos estados de radiação numa caixa cúbica. A equação de onda para a radiação pode ser derivada dos equações de Maxwell da teoria eletromagnética, $(c^{-2} \partial^2 / \partial t^2 - k^2) \mathcal{E} = 0$. Para resolver essa equação inserimos o ansatz

$$\mathcal{E} \propto \sin(n_x \pi x / L) \sin(n_y \pi y / L) \sin(n_z \pi z / L) , \quad (4.94)$$

para obter

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 4L^2 / \lambda^2 . \quad (4.95)$$

O numero dos estados que podem ser colocados dentro de um raio de L/λ é

$$N = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{L/\lambda} dn_x dn_y dn_z = \int_0^{L/\lambda} 4\pi n^2 dn = \frac{4\pi L^3}{3\lambda^3} = \frac{L^3 \omega^3}{6\pi^2 c^3} . \quad (4.96)$$

Esse numero deve ser multiplicado com dois por causa da degenerescência das polarizações. Isso nos dá finalmente a densidade dos estados (normalizada pelo volume da caixa cúbica),

$$\varrho(\omega) = \frac{dN}{L^3 d\omega} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} . \quad (4.97)$$

Na física clássica, os estados são povoados seguinte a *distribuição de Boltzmann*, $p_{bm}(E) = \frac{e^{-E/k_B T}}{k_B T}$. Em temperaturas baixas, estados com energia menor são favorecidos. O primeiro momento dessa distribuição é a energia média $\bar{E} = k_B T$ seguinte a lei de equipartição^{9,10}. A

⁹Classicamente, cada modo tem a mesma probabilidade.

¹⁰Para derivar a formula de Planck, consideramos estados térmicos, $p_n = \frac{e^{-E_n/k_B T}}{\sum_n e^{-E_n/k_B T}}$, com a abreviação $U \equiv e^{-\hbar\omega/k_B T}$ usando a regra $\sum_{n=0}^\infty U^n = (1 - U)^{-1}$ achamos o numero médio

$$\bar{n} = \sum_n n p_n = (1 - U) \sum_n n U^n = (1 - U) U \frac{\partial}{\partial U} \sum_n U^n = \frac{U}{1 - U} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} .$$

A energia média é, com a hipótese que a energia é quantizada, $E_n = n\hbar\omega$,

$$\bar{E} = \sum_n E_n p_n = \sum_n n\hbar\omega e^{-n\hbar\omega/k_B T} = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} .$$

A probabilidade de ocupação do estado n é

$$p_n = (1 - U) U^n = \frac{\bar{n}^n}{(1 + \bar{n})^{1+n}} .$$

distribuição dos estados multiplicado com a energia média dá a lei de Rayleigh-Jeans,

$$\mathcal{J}(\omega) = \bar{E}\varrho(\nu) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B T . \quad (4.98)$$

O problema dessa lei é que ela prevê uma catástrofe UV. Isso motivou Planck tentar outra formula,

$$\mathcal{J}(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} . \quad (4.99)$$

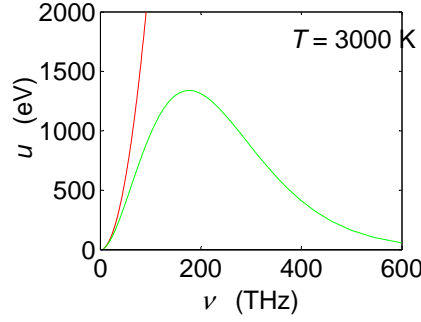


Figura 4.5: Curvas de Rayleigh-Jeans e de Einstein.

4.5.4 Probabilidades de transições de Einstein

Considerando o problema da transferência de energia entre o campo eletromagnético e uma amostra de átomos em equilíbrio térmico, Einstein chegou á conclusão que a regra de ouro de Fermi descreve corretamente a absorção mas não contem todas contribuições a emissão.

Como $\mathcal{E}^2 \propto I$, a perturbação é proporcional á intensidade e a densidade de energia de radiação monocromática. Esta é

$$u(\omega) = \frac{1}{2} \epsilon_0 \mathcal{E}_0^2(\omega) . \quad (4.100)$$

Para radiação não monocromática, precisamos multiplicar isso com a densidade dos estados $\rho(\omega)$ para obter a densidade espectral de energia,

$$\mathcal{J}(\omega) = u(\omega)\varrho(\omega) . \quad (4.101)$$

Podemos utilizar essa densidade espectral de energia para reescrever as taxas de absorção e emissão (4.93),

$$R_{f \rightarrow i} = \frac{\pi}{6\hbar^2} \frac{\mathcal{J}(\omega_{fi})}{\frac{1}{2}\epsilon_0 \mathcal{E}_0^2} \mathcal{E}_0^2 |D_{fi}|^2 = R_{i \rightarrow f} = \frac{\pi}{3\hbar^2 \epsilon_0} \mathcal{J}(\omega_{fi}) |D_{fi}|^2 , \quad (4.102)$$

onde \mathcal{J} é dado pela formula de Planck (4.99).

Até agora, estamos assumindo, que as populações dos estados estão inicialmente $N_i = N_f = 1$. Mas isso não é verdade, pois a população dos níveis de energia de um sistema em equilíbrio térmico é dada pela *lei de Boltzmann*,

$$N_i > N_f = N_i e^{-\hbar\omega_{fi}/k_B T} . \quad (4.103)$$

Sabemos como a luz pode induzir transições para cima ou para baixo. Mas o que acontece com átomos excitados sem luz injetada? Seguindo o raciocínio de Einstein, supomos que dentro de

um corpo negro tem átomos em dois estados possíveis i e k (seja $E_i < E_f$) em equilíbrio térmico com a radiação. A taxa de absorção $i \rightarrow f$ é proporcional á população inicial N_i e a densidade de energia espectral \mathcal{J} ,

$$R_{i \rightarrow f} = B_{if} N_i \mathcal{J}(\omega_{fi}) , \quad (4.104)$$

onde B_{if} é uma constante, que depende das particularidades da transição atômica. A taxa de emissão induzida é

$$R_{f \rightarrow i} = B_{fi} N_f \mathcal{J}(\omega_{fi}) , \quad (4.105)$$

onde $B_{fi} = B_{if}$. Como no equilíbrio térmico N_f e N_i são relacionados pela lei de Boltzmann (??), para garantir uma situação estacionaria, devemos postular um processo de emissão espontânea, $\mathcal{S}_{f \rightarrow i}$, que não depende do campo da luz. Assim,

$$\begin{aligned} R_{i \rightarrow f} &= R_{f \rightarrow i} + \mathcal{S}_{f \rightarrow i} \\ B_{if} N_i \mathcal{J}(\omega_{fi}) &= B_{fi} N_f \mathcal{J}(\omega_{fi}) + A_{fi} N_f . \end{aligned} \quad (4.106)$$

Portanto,

$$\mathcal{J}(\omega_{fi}) = \frac{A_{fi}}{B_{fi}} \frac{N_f}{N_i - N_f} = \frac{A_{fi}}{B_{fi}} \frac{1}{e^{\hbar\omega_{fi}/k_B T} - 1} . \quad (4.107)$$

Essa formula podemos agora comparar com a formula (4.99) e determinar os *coeficientes de Einstein*,

$$\frac{A_{fi}}{B_{fi}} = \frac{\hbar\omega_{fi}^3}{\pi^2 c^3} . \quad (4.108)$$

A taxa de emissão espontânea está agora,

$$\mathcal{S}_{f \rightarrow i} = A_{fi} N_f = \frac{\hbar\omega_{fi}^3}{\pi^2 c^3} B_{if} N_f = \frac{\hbar\omega_{fi}^3}{\pi^2 c^3} \frac{R_{i \rightarrow f}}{\mathcal{J}(\omega_{fi})} = \frac{\omega_{fi}^3}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} |D_{fi}|^2 . \quad (4.109)$$

4.5.5 Largura natural de uma transição

Seja $\Gamma \equiv \sum_i \mathcal{S}_{f \rightarrow i}$ a taxa de decaimento espontâneo do estado f . Isso significa, que a sua população vai diminuindo,

$$\dot{N}_f = -\Gamma N_f . \quad (4.110)$$

Como $N_f = \langle \psi_f | \psi_f \rangle$, temos $|\psi_f(t)\rangle = |\psi_f(0)\rangle e^{i\omega_{fi}t - \Gamma t/2}$. A transformada de Fourier é,

$$\begin{aligned} |\xi(\omega)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty |\psi_f(t)\rangle e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty e^{i\omega_{fi}t - i\omega t - \Gamma t/2} dt |\psi_0(t)\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega)t - \Gamma t/2} - 1}{i(\omega_{fi} - \omega) - \Gamma/2} |\psi_0(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{i(\omega - \omega_{fi}) + \Gamma/2} |\psi_0(t)\rangle . \end{aligned} \quad (4.111)$$

O espectro,

$$|\xi(\omega)|^2 = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_{fi})^2 - \Gamma^2/4} , \quad (4.112)$$

é uma distribuição de Lorentz. Note, que a largura natural pode ser escondida por efeitos de alargamento de linha, como o efeito Doppler ou colisões entre átomos.

4.6 Exercícios

4.6.1 Perturbações estacionárias

4.6.1.1 Ex: Poço unidimensional com deformação central

Considere um poço de potencial unidimensional entre $-L/2$ e $L/2$ com paredes infinitas. No centro do poço seja uma pequena perturbação

$$H^{(1)} = \begin{cases} \varepsilon & \text{para } -\frac{a}{2} \leq x \leq \frac{a}{2} \\ 0 & \text{fora dessa região.} \end{cases}$$

Calcule a correção para a energia em primeira ordem.

4.6.1.2 Ex: Perturbação

Demonstre que o produto escalar $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle$ (da correção de primeira ordem ao estado do sistema "perturbado" com o n -ésimo estado do hamiltoniano livre), anula-se quando impomos que o estado "perturbado" $|\psi(\lambda)\rangle$ seja normalizado e que o produto $\langle \psi_n^{(0)} | \psi(\lambda) \rangle$ seja real.¹¹

4.6.1.3 Ex: Núcleo estendido

A expressão $V(r) = -e^2/4\pi\epsilon_0 r$ para a energia potencial de um elétron no átomo de hidrogênio implica, que o núcleo (o próton) seja tratado partícula puntiforme. Agora supõe que, em contrário, a carga do próton $+e$ seja distribuída uniformemente sobre uma esfera de raio $R = 10^{-13}$ cm.

- Dá o potencial modificado V_m , que corresponde a esta distribuição da carga nuclear.
- Supõe que a função de onda do átomo de hidrogênio não muda muito devido ao potencial modificado. Calcule na ordem mais baixa em R/a_B o deslocamento de energia média $\langle \Delta V \rangle$ para os estados $(n=1, l=0, m=0)$. Como será em comparação o deslocamento de energia para os estados $(n=2, l=0, m=0)$ e $(n=2, l=1, m=0)$?
- Calcule na mesma maneira $\langle \Delta V \rangle$ para hidrogênio muônico no estado fundamental.

4.6.1.4 Ex: Perturbação de sistema de dois níveis

Consideramos um sistema de dois níveis. Sem perturbação o sistema teria o hamiltoniano $H^{(0)}$, as autoenergias $E_{1,2}^{(0)}$ e as autofunções $\psi_{1,2}^{(0)}$. Agora ligamos uma perturbação estacionária da forma $H^{(1)} = \epsilon(|1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1|)$.

- Calcule as autoenergias resolvendo diretamente a equação de Schrödinger perturbada.
- Calcule as energias perturbadas usando TPIT e compare com o cálculo exato das autoenergias.
- Calcule os autoestados resolvendo diretamente a equação de Schrödinger perturbada.
- Calcule os estados perturbados usando TPIT e compare com o cálculo exato das autofunções.

4.6.1.5 Ex: Efeito Stark para um elétron numa caixa

Considere um elétron numa "caixa unidimensional", isto é, num poço no intervalo $x \in [0, a]$ delimitado por paredes infinitas. Quando um campo elétrico uniforme \mathcal{E} é ligado também na direção x , o elétron experimenta uma força igual a $-e\mathcal{E}$, sendo $-e$ a carga do elétron, de forma que a energia potencial no interior da caixa torna-se $e\mathcal{E}x$.

¹¹Veja [6], Cap XI, A-2.

- a. Qual a energia do estado fundamental do elétron (em aproximação de primeira ordem)? Podemos assumir que $e\mathcal{E}a$ seja muito menor que a energia do estado fundamental do elétron na caixa, na ausência do campo elétrico.
- b. Utilize a TPID em primeira ordem para obter uma aproximação para a função de onda do estado fundamental, calculando o primeiro termo da correção.

4.6.1.6 Ex: Sistema de três níveis perturbados até segunda ordem TPIT

Considere o seguinte hamiltoniano perturbado:

$$H = H_0 + H_\lambda = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & 0 \\ 0 & E_2 & 0 \\ 0 & 0 & E_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \lambda & 0 \\ \lambda & 0 & \lambda \\ 0 & \lambda & 0 \end{pmatrix}.$$

- a. Determine os autovalores e as autofunções perturbados em primeira ordem TPIT.
- b. Determine os autovalores em segunda ordem TPIT.

4.6.1.7 Ex: Efeito Stark para uma carga num oscilador harmônico

Considere um oscilador harmônico carregado, imerso num campo elétrico uniforme \mathcal{E} , descrito pelo hamiltoniano $H^{(1)} = H + e\mathcal{E}x$, sendo $H = p^2/2m + m\omega^2 x^2/2$ o hamiltoniano do oscilador unidimensional livre, e e a carga do oscilador.

- a. Obtenha, via TPIT, as auto-energias (correções de primeira a segunda ordem). Compare os resultados obtidos via TPIT com os analíticos.¹²
- b. Mesma coisa com uma perturbação da forma $\rho m\omega^2 x^2/2$.
- c. Mesma coisa com uma perturbação $\sigma\hbar\omega x^3$.

4.6.1.8 Ex: Sistema de três níveis com degenerescência

Considere seguinte o hamiltoniano $\hat{H}^{(0)}$ e sua perturbação $\hat{H}^{(1)}$

$$\hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} = \begin{pmatrix} \Delta & 0 & 0 \\ 0 & \Delta & 0 \\ 0 & 0 & \Delta' \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \Omega & 0 \\ \Omega & 0 & \Omega \\ 0 & \Omega & 0 \end{pmatrix}.$$

Calcule as correções para os autovalores e autofunções até primeira ordem.

4.6.1.9 Ex: Perturbação num poço 3D com degenerescência

Seja uma partícula confinada á um poço cúbico tri-dimensional e infinito, descrito pela energia potencial $V(x, y, z) = 0$ para $0 < x < a$, $0 < y < a$ e $0 < z < a$ e $V(x, y, z) = \infty$ além da região acima definida. Sabemos que os estados estacionários da partícula são $\Psi_{n_x, n_y, n_z}^{(0)}(x, y, z) = \left(\frac{2}{a}\right)^{3/2} \sin\left(\frac{n_x\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{n_y\pi}{a}y\right) \sin\left(\frac{n_z\pi}{a}z\right)$, sendo n_x, n_y, n_z inteiros positivos. As energias associadas são $E_{n_x, n_y, n_z}^{(0)} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$. Note que o estado fundamental não é degenerado enquanto o primeiro estado excitado é três vezes degenerado. Considere que a partícula nesta caixa seja submetida a uma perturbação da forma $H^{(1)} = V_0$ para $0 < x < a/2$ e $0 < y < a/2$ e $H^{(1)} = 0$ além da região acima definida.

- a. Obtenha a correção de primeira ordem da energia do estado fundamental.

¹²Veja [6], Complemento A.XI.

b. Obtenha a correção de primeira ordem para a energia (degenerada) do primeiro estado excitado, além da *base ótima* (que decorre das combinações lineares dos estados degenerados) que mais se aproxima dos estados perturbados.

4.6.2 Método variacional

4.6.2.1 Ex: Método variacional aplicado um potencial quártico

Determine a energia do estado fundamental do potencial quártico $V(x) = bx^4$ fazendo o ansatz variacional $\psi_\alpha(x) = (\alpha/\pi)^{1/4}e^{-\alpha x^2/2}$. Formulário:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi} \quad , \quad \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx = \frac{1}{2}\sqrt{\pi} \quad , \quad \int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-x^2} dx = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}$$

4.6.2.2 Ex: Método variacional aplicado ao oscilador harmônico

Obtenha, através do método variacional, a energia do estado fundamental do oscilador harmônico unidimensional, descrito pelo hamiltoniano $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$, e a correspondente função de onda, a partir das funções tentativas

- $\psi(x) = Ae^{-\alpha x^2}$ sendo α uma constante;
- $\psi(x) = A/(x^2 + \beta^2)$ sendo β uma constante;
- $\psi(x) = A \cos(\pi x/a)$ entre os limites $\pm a/2$ sendo a uma constante.

4.6.2.3 Ex: Efeito da massa nuclear finita no hidrogênio por Rayleigh-Ritz

Consideramos o efeito da massa finita do núcleo do átomo de hidrogênio. Para isso, calculamos a energia do estado fundamental utilizando o hamiltoniano exato, mais uma base de funções de onda assumindo um núcleo infinitivamente pesado.

4.6.2.4 Ex: Colapso de um condensado com interação atrativa

Um condensado de Bose-Einstein de ^7Li pode se tornar instável devido a força interatômica atrativa, o comprimento de espalhamento sendo $a_s = -27.3a_B$. Considere o hamiltoniano de Gross-Pitaevskii radial derivado no Exc. 3.4.1.2 com um potencial externo harmônico com a frequência de oscilação $\omega_{trp}/(2\pi) = 50$ Hz. Usando o método variacional determine o número máximo de átomos permitindo um condensado estável. (Note que a condição de minimização derivada precisa ser avaliada numericamente.)

4.6.3 Aproximação WKB

4.6.4 Perturbações temporais

4.6.4.1 Ex: Oscilação de Rabi

A população seja inicialmente no estado $|1\rangle$. Qual deve ser a duração da perturbação para deixar um sistema degenerado no estado $|2\rangle$?

4.6.4.2 Ex: Oscilador harmônico perturbado

Considere o oscilador harmônico (OH) unidimensional inicialmente preparado ($t = -\infty$) no estado fundamental $|0\rangle$ do hamiltoniano não perturbado $H^{(0)} = \hbar\omega\hat{a}^\dagger\hat{a}$, tal que $H^{(0)}|n\rangle = E_n|n\rangle$ com $E_n = n\hbar\omega$.

- Através da expressão, $a_f(t) \approx \frac{1}{i\hbar} \int_{t_i}^{t_f} W_{fi} e^{i\omega_{fi}t} dt$, e do hamiltoniano perturbativo $W(t) = -e\mathcal{E}xe^{-t^2/\tau^2}$ (x é o operador posição do OH), aplicado entre $t = -\infty$ e $t = +\infty$, calcule a probabilidade de que o sistema esteja no estado excitado $|n\rangle$, especificando n , em $t = +\infty$. Analise o resultado.
- Faça o mesmo para uma perturbação da forma $W(t) = \Lambda x^2 e^{-t^2/\tau^2}$.

4.6.5 Transições

4.6.5.1 Ex: Impacto da velocidade de uma perturbação

Aqui consideramos uma variação lenta,

$$\hat{W}(t) = \begin{cases} 0 & \text{para } t < 0 \\ W_0(1 - e^{-\gamma t}) & \text{para } t \geq 0 \end{cases},$$

com $\gamma \ll \omega_{fi}$. Calcule a taxa de transição para tempos longos, $t \gg \gamma^{-1}$.

4.6.5.2 Ex: Efeito fotoelétrico

Um átomo de hidrogênio no estado fundamental $1s$ é colocado num campo elétrico $\vec{\mathcal{E}}(t) = \vec{\mathcal{E}}_0 \sin \omega t$, tal que $W(t) = -e\vec{r} \cdot \vec{\mathcal{E}}(t) = V e^{-i\omega t} + V^\dagger e^{i\omega t}$, com $V = e\vec{r} \cdot \vec{\mathcal{E}}_0 / (2i)$. Encontre, via regra de ouro de Fermi,

$$R = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | W(t) | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i \mp \hbar\omega),$$

utilizando a densidade de estados $\rho(k) dE_k = (L/2\pi)^3 k^2 dk d\Omega$, a probabilidade por unidade de tempo para que o átomo seja ionizado, excitando-se do estado fundamental $\psi_{100} = e^{-r/a_B} / (\pi a_B^3)^{1/2}$ para o estado descrito pela onda plana $\psi_{\mathbf{k}} = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} / L^{3/2}$.

Capítulo 5

Átomos hidrogenoides

Seguinte o modelo planetário do átomo de Rutherford e Bohr podemos imaginar um átomo como um núcleo muito pesado com carga elétrica positiva cercado por uma nuvem de elétrons muito leve com carga negativa. Como o núcleo é muito pequeno em comparação com a nuvem eletrônica, tratamo-lhe como uma entidade com a massa M e a carga Ze , onde Z é o número de prótons e corresponde à ordem do elemento no sistema periódico.

5.1 Tratamento quântico do hidrogênio

O procedimento canônico para calcular todas as propriedades de um átomo é de estabelecer o seu hamiltoniano, isto é, determinar as energias cinéticas de todos os componentes e todas as energias de interação entre eles, e de resolver a equação de Schrödinger. Para cada componente escrevemos a energia cinética

$$T_{ncl} = \frac{P^2}{2M} \quad \text{e} \quad T_{ele} = \sum_{i=1}^Z \frac{p_i^2}{2m} . \quad (5.1)$$

Aqui (\mathbf{R}, \mathbf{P}) são as coordenadas do núcleo e $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ aquelas dos elétrons. A energia que corresponde às interações, isto é, atração ou repulsão coulombiana, entre as componentes do átomo é

$$V_{ncl-ele} = - \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|} \quad \text{e} \quad V_{ele-ele} = \sum_{i \neq j=1}^Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} . \quad (5.2)$$

Também existem interações devido ao spin das partículas, que trataremos posteriormente.

Obviamente, a solução desse problema de muitos corpos é muito complicado. Por isso, nesse capítulo, baseado na equação de Schrödinger, calcularemos o espectro completo do átomo mais simples possível, o hidrogênio. Esse átomo consiste de um próton e um elétron, só.

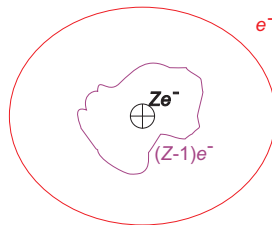


Figura 5.1: O modelo do hidrogênio se aplica em outros átomos desde que eles têm um elétron de valência ocupando um espaço tão grande, que ele está vendo o núcleo e o resto dos elétrons blindando o núcleo como uma única carga positiva.

5.1.1 O modelo de Bohr

Vamos agora voltar para a parte radial da equação de Schrödinger para uma partícula num potencial radial. É claro que esperamos que as soluções quânticas para o átomo de hidrogênio são parecidas com as previsões do modelo de Bohr, isto é, que as soluções completas só dão uma correção para energias baixas. Seguindo esse modelo, a órbita é estável quando a força de atração é igual com a força centrífuga. Mas além disso, Bohr postulou que só certas energias são permitidas. Para o átomo de hidrogênio ele achou

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_n} = -\frac{Z^2\hbar^2}{2ma_B^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{Z^2e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2a_B n^2} = -\frac{Z^2}{n^2} 13.6 \text{ eV} , \quad (5.3)$$

com o *raio de Bohr*

$$a_B \equiv 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{me^2} . \quad (5.4)$$

Com essa equação ele conseguiu explicar as observações espectrais. Os elétrons só podem saltar de um nível para um outro, dessa vez emitindo ou absorvendo um fóton. As séries observadas no espectro do hidrogênio $(E_n - E_m)/\hbar$ foram a série de Lyman ($m = 1$), de Balmer ($m = 2$), de Paschen ($m = 3$) e de Brackett ($m = 4$).

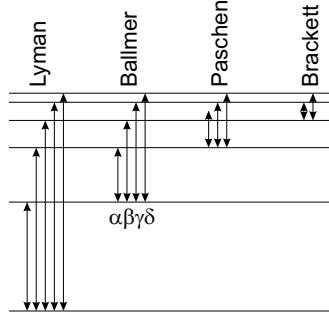


Figura 5.2: As transições do hidrogênio.

A discussão do átomo de hidrogênio dentro da mecânica quântica pode começar à partir da equação de Schrödinger radial (3.32) com o potencial de atração coulombiano,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} - E \right] u_{E\ell}(r) = 0 . \quad (5.5)$$

Para facilitar a comparação, vamos exprimir a energia em termos da energia de Bohr, $E \equiv E_n = E_1/n^2$, e escrever o raio em unidade de a_B , isto é, $\tilde{r} \equiv Zr/a_B$. Isso dá,

$$u''_{n,\ell}(\tilde{r}) + \left(-\frac{\ell(\ell+1)}{\tilde{r}^2} + \frac{2}{\tilde{r}} - \frac{1}{n^2} \right) u_{n,\ell}(\tilde{r}) = 0 . \quad (5.6)$$

Para garantir que para grandes raios, $r \rightarrow \infty$, a solução fica finita, precisamos $u_{n,\ell}(\tilde{r} \rightarrow \infty) = e^{-\tilde{r}/n}$. Para garantir que para pequenos raios, $r \rightarrow 0$, a solução fica finita, precisamos $u_{n,\ell}(\tilde{r} \rightarrow 0) = \tilde{r}^{\ell+1}$. Derivamos as soluções assintóticas no Exc. 5.4.1.1. A equação diferencial resultante só tem soluções para um *número quântico principal* n inteiro e positivo e quando $\ell = 0, 1, \dots, n-1$. Isso significa, que o ansatz de Bohr é valido (uff!), que os níveis de energia são degenerados em ℓ e m .

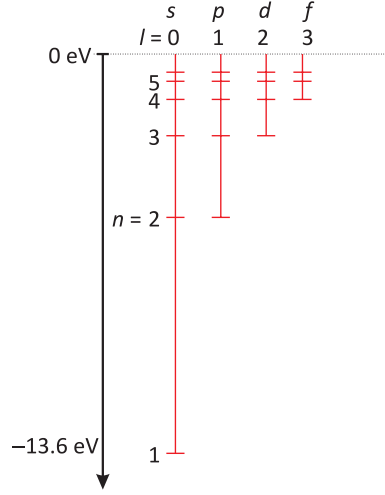


Figura 5.3: Esquema dos níveis.

Substituindo o ansatz,

$$u_{n\ell}(\tilde{r}) = D_{n\ell} \tilde{r}^{\ell+1} e^{-\tilde{r}/n} L(\tilde{r}) , \quad (5.7)$$

é fácil mostrar (vide Exc. 5.4.1.2), que a equação diferencial (5.6) se reduz para,

$$\tilde{r} L''(\tilde{r}) + 2 \left[(\ell + 1) - \frac{1}{n} \tilde{r} \right] L'(\tilde{r}) + 2 \left[1 - \frac{1}{n} (\ell + 1) \right] L(\tilde{r}) = 0 . \quad (5.8)$$

Ainda com a abreviação $\rho \equiv 2\tilde{r}/n = 2Zr/na_B$ o ansatz

$$u_{n\ell}(\rho) = D_{n\ell} \rho^{\ell+1} e^{-\rho/2} L(\rho) , \quad (5.9)$$

leve a equação diferencial ¹

$$\rho L''(\rho) + [2(\ell + 1) - \rho] L'(\rho) + [n - \ell - 1] L(\rho) = 0 . \quad (5.10)$$

As soluções desta equação diferencial, $L_{n-\ell-1}^{(2\ell+1)}(\rho)$, são os *polinômios de Laguerre*. Esses polinômios figuram em tabelas matemáticas. Utilizando as propriedades desses polinômios é possível mostrar, que as funções radiais são ortogonais e podem ser normalizadas (vide Exc. 5.4.1.3). A figura 5.4 mostra as curvas para os orbitais mais baixos.

Finalmente, podemos escrever as soluções totais

$$\boxed{\psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \phi) = \frac{u_{n,\ell}(r)}{r} Y_{\ell,m}(\theta, \phi) \quad \text{com} \quad E_n = -\frac{\hbar^2}{2ma_B^2} \frac{Z^2}{n^2}} , \quad (5.11)$$

onde $n = 1, 2, 3, \dots$ e $\ell = 0, 1, \dots, n-1$ e $m = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell$. É claro, que cada nível n é

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n^2 \quad (5.12)$$

¹A equação diferencial associada de Laguerre é

$$\rho \partial_\rho^2 L_\nu^{(\alpha)} + (\alpha + 1 - \rho) \partial_\rho L_\nu^{(\alpha)} + \nu L_\nu^{(\alpha)} = 0 .$$

Os polinômios de Laguerre são gerados por

$$L_\nu^{(\alpha)}(\rho) = \frac{e^\rho \rho^{-\alpha}}{\alpha!} \frac{d^\nu}{d\rho^\nu} (e^{-\rho} \rho^{\nu+\alpha}) .$$

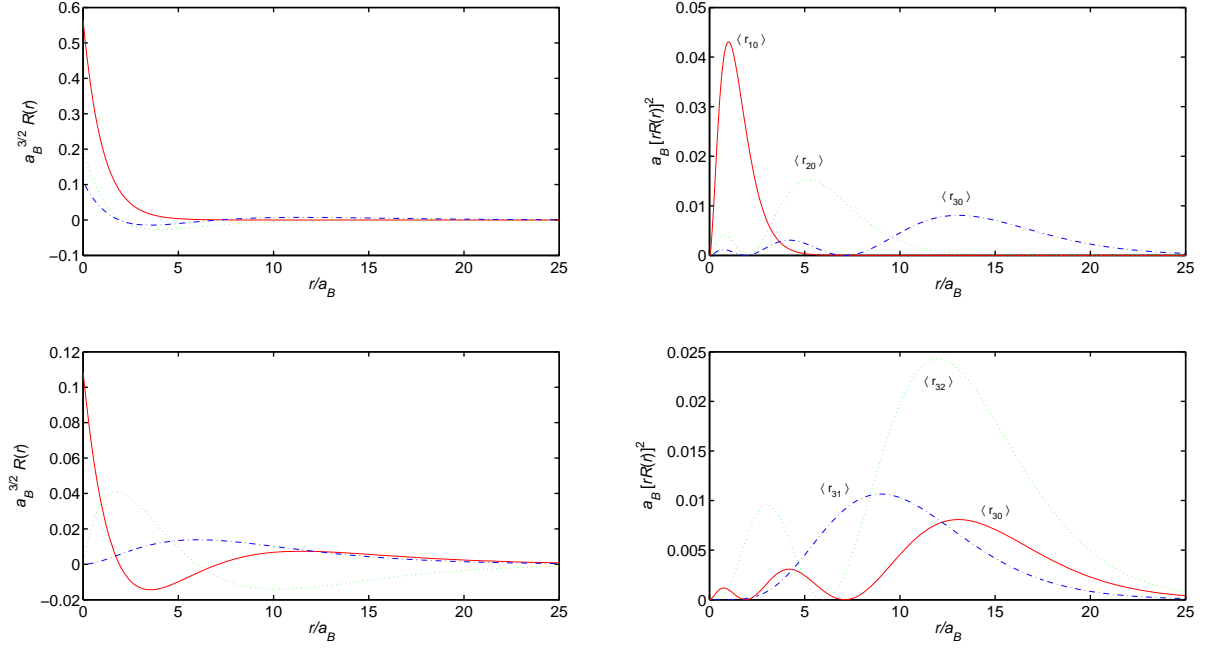


Figura 5.4: (Code: AM_Hidrogenoido_Laguerre.m) Funções de onda radiais, esquerda R ; direita u . Acima para $(n, \ell) = (1..3, 0)$; embaixo $(n, \ell) = (3, 0..2)$.

vezes degenerado.

Aqui é uma lista das primeiras funções do átomo de hidrogênio,

$$\begin{aligned}
 \psi_{100} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_B} \right)^{3/2} e^{-\tilde{r}} \\
 \psi_{200} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_B} \right)^{3/2} (2 - \tilde{r}) e^{-\tilde{r}/2} \\
 \psi_{210} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_B} \right)^{3/2} \tilde{r} e^{-\tilde{r}/2} \cos \theta \\
 \psi_{21\pm 1} &= \frac{1}{8\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_B} \right)^{3/2} \tilde{r} e^{-\tilde{r}/2} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \\
 \psi_{300} &= \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_B} \right)^{3/2} (27 - 18\tilde{r} + 2\tilde{r}^2) e^{-\tilde{r}} \\
 \psi_{31\pm 1} &= \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_B} \right)^{3/2} (6 - \tilde{r}) \tilde{r} e^{-\tilde{r}/3} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \\
 \psi_{320} &= \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_B} \right)^{3/2} \tilde{r}^2 e^{-\tilde{r}/3} (3 \cos^2 \theta - 1),
 \end{aligned} \tag{5.13}$$

onde usamos a abreviação $\tilde{r} \equiv Zr/a_B$. Usando estas funções de onda podemos agora calcular

vários valores esperados como, por exemplo,

$$\begin{aligned}
 \langle 1 \rangle_{n\ell m} &= 1 \\
 \langle \tilde{r} \rangle_{n\ell m} &= n^2 \left[1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\ell(\ell+1)}{n^2} \right) \right] \\
 \langle \tilde{r}^2 \rangle_{n\ell m} &= n^4 \left[1 + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{\ell(\ell+1) - \frac{1}{3}}{n^2} \right) \right] \\
 \langle \tilde{r}^3 \rangle_{n\ell m} &= n^6 \left[\frac{35}{8} - \frac{35}{8n^2} - \frac{15}{4n^2} (\ell+2)(\ell-1) + \frac{3}{8n^4} (\ell+2)(\ell+1)\ell(\ell-1) \right] \\
 \langle \tilde{r}^4 \rangle_{n\ell m} &= n^8 \left[\frac{63}{8} + \frac{35}{8n^2} (2\ell^2 + 2\ell - 3) + \frac{5}{8n^4} 5\ell(\ell+1)(3\ell^2 + 3\ell - 10) + \frac{12}{n^8} \right] \\
 \left\langle \frac{1}{\tilde{r}} \right\rangle_{n\ell m} &= \frac{1}{n^2} \\
 \left\langle \frac{1}{\tilde{r}^2} \right\rangle_{n\ell m} &= \frac{1}{n^3(\ell + \frac{1}{2})} \\
 \left\langle \frac{1}{\tilde{r}^3} \right\rangle_{n\ell m} &= \frac{n}{n^4\ell(\ell + \frac{1}{2})(\ell + 1)} \\
 \left\langle \frac{1}{\tilde{r}^4} \right\rangle_{n\ell m} &= \frac{\frac{3}{2}n^2 - \frac{1}{2}\ell(\ell + 1)}{n^5(\ell + \frac{3}{2})(\ell + 1)(\ell + \frac{1}{2})\ell(\ell - \frac{1}{2})} .
 \end{aligned} \tag{5.14}$$

Estes resultados serão importantes posteriormente. No Exc. 5.4.1.4 calcularemos o valor esperado $\langle r \rangle$ para vários orbitais $|\Psi_{n\ell m}\rangle$.

5.1.2 O teorema virial

Originalmente derivada para a mecânica clássica, o *teorema virial* também vale para a mecânica quântica, como mostrado pela primeira vez por *Vladimir Aleksandrovich Fock*. Avaliamos o comutador entre o hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{\mathbf{p}}^2/2m + V(\hat{\mathbf{r}}) , \tag{5.15}$$

e o produto do operador de posição $\hat{\mathbf{r}}$ com o operador de momento $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ da partícula:

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}] = [\hat{H}, \hat{\mathbf{r}}] \cdot \hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{r}} \cdot [\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}] = -i\hbar \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{m} + i\hbar \hat{\mathbf{r}} \cdot \nabla V , \tag{5.16}$$

usando os teoremas de Ehrenfest. Portanto, achamos para o operador $\hat{Q} = \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}$ o comutador,

$$\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{Q}] = 2E_{kin} - \hat{\mathbf{r}} \cdot \nabla V . \tag{5.17}$$

O lado esquerda desta equação é justamente $-d\hat{Q}/dt$, seguinte a equação de movimento de Heisenberg. O valor esperado $\langle d\hat{Q}/dt \rangle$ da derivada temporal zera no estado estacionário, portanto obtemos o teorema virial,

$$2\langle E_{kin} \rangle = \langle \hat{\mathbf{r}} \cdot \nabla V \rangle . \tag{5.18}$$

Exemplo 22 (Teorema virial aplicado num potencial central): Por exemplo, para um potencial central $V(r) \propto r^s$ obtemos,

$$2\langle E_{kin} \rangle = \langle \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r \frac{\partial V}{\partial r} \rangle = s\langle V \rangle .$$

No Exc. 5.4.1.5 calcularemos os valores esperados $\langle r^{-1} \rangle$ e $\langle p^2 \rangle$ e verificaremos o teorema virial. Finalmente, no Exc. 5.4.1.6 calculamos elementos da matriz de transição entre diferentes orbitais.

5.2 Estrutura fina e equação de Dirac

A estrutura energética do hidrogênio calculada pelo modelo de Bohr à partir do hamiltoniano não relativístico,

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (5.19)$$

concorde muito bem com as medidas experimentais. No entanto, em experiências de alta resolução foram observados finos desvios como deslocamentos de energia e desdobramentos das linhas espectrais chamadas de *estrutura fina*, que não eram previstos pela teoria. Isso sugere, que existem efeitos adicionais fracos, que não afetam fortemente a posição das linhas espectrais, mas levantam a degenerescência energética a respeito do número quântico orbital ℓ : $E = E_{n,\ell}$.

Como explicação possível temos o fato que os elétrons apresentam massa e momento relativísticos. Para estimar a relevância das correções relativísticas estimamos a velocidade do elétron no estados fundamental do hidrogênio dado por $E_1 = -\hbar^2/2m_e a_B^2$. Usando as definições do raio de Bohr, $a_B = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2/(m_e e^2)$, e da *constante da estrutura fina*

$$\alpha \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \simeq \frac{1}{137}, \quad (5.20)$$

obtemos,

$$v = \sqrt{\frac{2E_1}{m_e}} = \frac{\hbar}{m_e a_B} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} = \alpha c, \quad (5.21)$$

o que mostra, que a velocidade do elétron é muito alta e que efeitos relativísticos podem ser *não negligenciáveis*.

Outra explicação pode ser ligada ao spin intrínseco do elétron evidenciado no experimento de Stern-Gerlach. Em campos magnéticos o spin levou à um desdobramento dos níveis energéticos dos átomos. Do outro lado sabemos, que a órbita do elétron em torno do núcleo produz uma corrente que pode gerar um campo magnético com o qual o spin pode interagir ².

A equação de onda que satisfaz simultaneamente os requisitos da mecânica quântica e da relatividade se chama *equação de Dirac* e foi derivada pelo físico *Paul Dirac* em 1928. No espaço livre incluindo interações eletromagnéticas ela descreve todas as partículas massivas de spin semi-inteiro com a paridade como simetria, tais como elétrons e quarks. Foi a primeira teoria para explicar inteiramente relatividade especial no contexto da mecânica quântica. A equação de Dirac descreve a estrutura fina do espectro do hidrogênio de maneira completamente rigorosa. A equação também implica a existência de uma nova forma de matéria, a antimatéria, anteriormente insuspeita e não observada. A equação também justifica à posteriori a introdução de spinores, isto é, de funções de onda vetoriais introduzidos por Pauli de maneira heurística.

No limite de velocidades altas mas não-relativísticas, a equação de Dirac adota a forma de uma equação de Schrödinger com o seguinte hamiltoniano modificado,

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{H}_{rl} + \hat{H}_{ls} + \hat{H}_{dw} + \hat{H}_{lamb} \\ &= \left(\frac{p^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{p^4}{8m_e^3 c^2} + \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} + \frac{\pi \hbar^2}{2m_e^2 c^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \delta(\mathbf{r}) + \hat{H}_{lamb}. \end{aligned} \quad (5.22)$$

²O spin do elétron não gera campo magnético, em contraste com o seu momento angular. Ele só interage com o meio ambiente através do requerimento da simetrização por ser um fermion.

Discutiremos os diversos termos nas seções seguintes.

5.2.1 Correção para velocidades relativísticas

A primeira correção na expressão, \hat{H}_{rl} na (5.22), vem da expansão da energia relativística para velocidades pequenas até segunda ordem,

$$E_{kin} = \sqrt{p^2 c^2 + m_e^2 c^4} \simeq m_e c^2 + \frac{p^2}{2m_e} - \frac{p^4}{8m_e^3 c^2} + \dots \quad (5.23)$$

A correção é da ordem de grandeza,

$$\frac{H_{rl}}{H_0} = \frac{\frac{p^4}{8m_e^3 c^2}}{\frac{p^2}{2m_e}} = \frac{v^2}{4c^2} \simeq \frac{\alpha^2}{4} \approx 0.01\% . \quad (5.24)$$

Devido a degenerescência destes estados, seria apropriado o uso da teoria de perturbação com estados degenerados. Porém, como \hat{H}_{rl} somente depende das coordenadas espaciais comutando com \mathbf{l} e \mathbf{s} , a degenerescência não é muito importante, pois \hat{H}_{rl} já é diagonal na base $|n, \ell, m\rangle$, isto é, $\langle n, \ell, m | n', \ell', m' \rangle = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}$. A partir de,

$$\begin{aligned} \hat{H}_{rl} &= -\frac{p^4}{8m_e^3 c^2} = -\frac{1}{2m_e c^2} \left(\frac{p^2}{2m_e} \right)^2 = -\frac{1}{2m_e c^2} \left(\hat{H}_0 + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right)^2 \\ &= -\frac{1}{2m_e c^2} \left(\hat{H}_0 - \frac{2E_n n^2}{\tilde{r}} \right)^2 , \end{aligned} \quad (5.25)$$

com $\tilde{r} \equiv \frac{Zr}{a_B}$ e usando como abreviação as energias do hidrogênio seguinte o modelo de Bohr,

$$E_n = \langle n, \ell | \hat{H}_0 | n, \ell \rangle = -\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2a_B n^2} = -\frac{m_e c^2}{2} \frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} . \quad (5.26)$$

Temos

$$\begin{aligned} \Delta E_{rl} &= \langle n, \ell | \hat{H}_{rl} | n, \ell \rangle = -\frac{1}{2m_e c^2} \left[\langle n, \ell | \hat{H}_0^2 | n, \ell \rangle - \langle n, \ell | \frac{4E_n n}{\tilde{r}} \hat{H}_0 | n, \ell \rangle + \langle n, \ell | \left(\frac{2E_n n}{\tilde{r}} \right)^2 | n, \ell \rangle \right] \\ &= \frac{Z^2 \alpha^2}{4E_n n^2} \left[E_n^2 - 4E_n^2 n^2 \frac{1}{n^2} + 4E_n^2 n^4 \frac{1}{n^3(\ell + \frac{1}{2})} \right] , \end{aligned} \quad (5.27)$$

usando os valores esperados calculados em (5.14). Contudo obtemos a seguinte correção relativística,

$$\boxed{\Delta E_{rl} = E_n (Z\alpha)^2 \left[\frac{1}{n(\ell + \frac{1}{2})} - \frac{3}{4n^2} \right]} . \quad (5.28)$$

Obviamente, a degenerescência a respeito do momento angular ℓ é quebrada por esta correção.

5.2.2 Correção pelo acoplamento spin-órbita

A segunda correção, \hat{H}_{ls} na expressão (5.22), chamada de *interação spin-órbita* é uma correção relativística devido ao fato que o elétron se move rapidamente dentro do campo eletrostático \mathbf{E} do núcleo. Vamos agora tratar a questão do spin do elétron interagindo com campos magnéticos.

5.2.2.1 Momento dipolar do momento angular e do spin

O movimento rotacional de uma carga, $-e$, cria uma corrente I , correspondendo à uma densidade de corrente,

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}') = I \hat{\mathbf{e}}_\phi \delta(r - r') \delta(z') = -e \frac{\mathbf{v}}{2\pi r} \delta(r - r') \delta(z') . \quad (5.29)$$

O momento dipolar causado por um movimento circular de um elétron é,

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_l &= \frac{1}{2} \int_V \mathbf{r} \times \mathbf{j}(\mathbf{r}') d^3 r' = \frac{1}{4\pi} \mathbf{r} \times \int_0^{2\pi} d\phi' \int_{-\infty}^{\infty} dz' \int_0^{\infty} r' dr' \frac{-e\mathbf{v}}{r} \delta(r - r') \delta(z') \\ &= \frac{-1}{2} e \mathbf{r} \times \mathbf{v} = \frac{-e}{2m_e} \mathbf{l} , \end{aligned} \quad (5.30)$$

com o momento angular $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times m_e \mathbf{v}$. O quociente $\gamma_e \equiv -e/2m_e$ se chama *razão giromagnética* do elétron. Frequentemente usamos o *magneton de Bohr*, $\mu_B \equiv \hbar e/2m_e$, que representa a unidade elementária do spin,

$$\boxed{\vec{\mu}_l = -\frac{\mu_B}{\hbar} g_l \mathbf{l}} , \quad (5.31)$$

onde $g_l \equiv \frac{\mu_l}{\ell \mu_B} = 1$ é um fator tomando em conta correções possíveis entre a derivação clássica e a mecânica quântica.

Do mesmo jeito, poderíamos pensar que o spin do elétron dá origem a um momento angular. No entanto, prova-se que a derivação correta baseada na equação relativística de Dirac dá um *fator-g*, $g_s \equiv \frac{\mu_s}{s \mu_B} = 2.002319314...$,³

$$\boxed{\vec{\mu}_s = \frac{-e}{2m_e} g_s \mathbf{s} = -\frac{\mu_B}{\hbar} g_s \mathbf{s}} . \quad (5.32)$$

5.2.2.2 Acoplamento spin-órbita

Dentro do sistema de repouso do elétron sendo na posição $\mathbf{x} = \mathbf{0}$, é o próton que orbita em torno do elétron. Esta órbita cria uma corrente, $-\mathbf{j}(\mathbf{r}')$, que gera um campo magnético. Seguinte a *lei de Biot-Savart* o potencial vetor e a amplitude do campo são,

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_V \frac{-\mathbf{j}(\mathbf{r}') d^3 r'}{|\mathbf{x} - \mathbf{r}'|} , \quad (5.33)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{B}(\mathbf{x}) &= \nabla_x \times \mathbf{A}(\mathbf{x}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_V \frac{(\mathbf{x} - \mathbf{r}') \times \mathbf{j}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{r}'|^3} d^3 r' \\ &= -\frac{\mu_0}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dz' \int_0^{\infty} r' dr' \int_0^{2\pi} d\phi \frac{(\mathbf{x} - \mathbf{r}') \times \mathbf{v}}{|\mathbf{x} - \mathbf{r}'|^3} \frac{e}{2\pi r} \delta(r - r') \delta(z') = \frac{e\mu_0}{4\pi} \frac{(\mathbf{x} - \mathbf{r}) \times \mathbf{v}}{|\mathbf{x} - \mathbf{r}|^3} , \end{aligned} \quad (5.34)$$

substituindo a expressão (5.29). Com a expressão para o *potencial de Coulomb* entre o elétron e o próton e sua derivada radial,

$$V_{cl}(r) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} , \quad \frac{1}{r} \frac{dV_{cl}(r)}{dr} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} , \quad (5.35)$$

temos na posição do elétron,

$$\mathbf{B}(\mathbf{0}) = \frac{e\mu_0}{4\pi} \frac{-\mathbf{r} \times \mathbf{v}}{r^3} = -\frac{\epsilon_0 \mu_0}{e} \frac{\mathbf{r} \times \mathbf{v}}{r} \frac{dV_{cl}(r)}{dr} = -\frac{1}{ec^2} \frac{\mathbf{r} \times \mathbf{v}}{r} \frac{dV_{cl}(r)}{dr} = -\frac{1}{em_e c^2 r} \frac{dV_{cl}(r)}{dr} \mathbf{l} . \quad (5.36)$$

³Esse termo, chamado de *precessão de Thomas*, é devido ao acoplamento do spin às flutuações do vácuo eletromagnético.

A energia de interação resultante é

$$\hat{H}_{\ell s} = -\vec{\mu}_s \cdot \mathbf{B}(\mathbf{0}) = \frac{g_s}{2m_e^2 c^2 r} \mathbf{s} \cdot \mathbf{l} \frac{dV_{cl}(r)}{dr} . \quad (5.37)$$

O mesmo resultado pode ser obtido no quadro da eletrodinâmica relativística, como mostramos no seguinte cálculo.

Exemplo 23 (Campo magnético devido ao movimento eletrônico dentro do campo coulombiano): O movimento rápido do elétron dentro do campo eletrostático \mathbf{E} do núcleo produz, seguinte a teoria da relatividade, no referencial do elétron um campo magnético \mathbf{B}' com o qual o spin do elétron pode interagir. Calculamos no seguinte a energia de interação. Na mecânica relativística definida pela métrica e a transformação de Lorentz,

$$g_{\mu\nu} \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} , \quad L_{\mu\nu} \equiv \begin{pmatrix} \gamma & 0 & 0 & -\gamma\beta \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ -\gamma\beta & 0 & 0 & \gamma \end{pmatrix}$$

o tensor de campo de Maxwell é dada por

$$F_{\mu\nu} \equiv \begin{pmatrix} 0 & -\frac{1}{c}E_x & -\frac{1}{c}E_y & -\frac{1}{c}E_z \\ \frac{1}{c}E_x & 0 & -B_z & B_y \\ \frac{1}{c}E_y & B_z & 0 & -B_x \\ \frac{1}{c}E_z & -B_y & B_x & 0 \end{pmatrix} .$$

Com isso podemos calcular o campo transformado num sistema inercial,

$$\begin{aligned} F'_{\mu\nu} &= L_\mu^\alpha F_{\alpha\beta} L_\nu^\beta = g_{\mu\eta} L^{\eta\alpha} F_{\alpha\beta} L^{\beta\kappa} g_{\kappa\nu} \\ &= \begin{pmatrix} 0 & -\frac{\gamma}{c}E_x + \gamma\beta B_y & -\frac{\gamma}{c}E_y - \gamma\beta B_x & -\frac{1}{c}E_z \\ \frac{\gamma}{c}E_x - \gamma\beta B_y & 0 & -B_z & -\gamma\frac{\beta}{c}E_x + \gamma B_y \\ \frac{\gamma}{c}E_y + \gamma\beta B_x & B_z & 0 & -\gamma\frac{\beta}{c}E_y - \gamma B_x \\ \frac{1}{c}E_z & \gamma\frac{\beta}{c}E_x - \gamma B_y & \gamma\frac{\beta}{c}E_y + \gamma B_x & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

dando para $\gamma \rightarrow 1$ e sabendo $\mathbf{v} = v_z \hat{\mathbf{e}}_z$,

$$\begin{aligned} \mathbf{E}' &= \begin{pmatrix} E'_x \\ E'_y \\ E'_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_x - \beta c B_y \\ E_y + \beta c B_x \\ E_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_y + v_y B_z - v_z B_y \\ E_y + v_z B_x - v_x B_z \\ E_z + v_x B_y - v_y B_x \end{pmatrix} = \mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B} \\ \mathbf{B}' &= \begin{pmatrix} B'_x \\ B'_y \\ B'_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B_x + \frac{\beta}{c} E_y \\ B_y - \frac{\beta}{c} E_x \\ B_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B_x + \frac{1}{c^2} v_z E_y - \frac{1}{c^2} v_y E_z \\ B_y + \frac{1}{c^2} v_x E_z - \frac{1}{c^2} v_z E_x \\ B_z + \frac{1}{c^2} v_y E_x - \frac{1}{c^2} v_x E_y \end{pmatrix} = \mathbf{B} + \frac{\mathbf{v}}{c^2} \times \mathbf{E} . \end{aligned}$$

A primeira equação é a força de Lorentz. A segunda só fica importante para velocidades relativísticas. Assim, o campo visto pelo elétron pode ser aproximado em primeira ordem em v/c por,

$$\mathbf{B}' \approx \frac{\mathbf{v}}{c^2} \times \mathbf{E} .$$

A energia de interação resultante é

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\ell s} &= -\vec{\mu}_s \cdot \mathbf{B}' = \frac{e}{m_e c^2} \mathbf{s} \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{E}) = -\frac{e}{m_e^2 c^2} \mathbf{s} \cdot (\mathbf{p} \times \nabla \phi) \\ &= -\frac{e}{m_e^2 c^2} \mathbf{s} \cdot \left(\mathbf{p} \times \frac{\mathbf{r}}{r} \frac{d\phi}{dr} \right) = -\frac{1}{m_e^2 c^2 r} \mathbf{s} \cdot \mathbf{l} \frac{dV_{cl}(r)}{dr} , \end{aligned}$$

com $V_{cl}(r) = -e\phi(r)$.

5.2.2.3 Correção da energia

Assim, temos,

$$\hat{H}_{\ell s} = \xi(r) \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} , \quad (5.38)$$

com a abreviação,

$$\xi(r) \equiv \frac{-g_s}{2m_e^2 c^2 r} \frac{dV_{cl}}{dr} . \quad (5.39)$$

A vantagem da introdução do potencial V_{cl} é, que essa expressão também vale para átomos mais complicados com muitos elétrons, onde o potencial pode desviar consideravelmente do potencial coulombiano. Note, que o campo magnético é muito forte, $B \simeq \xi(a_B) \hbar / \mu_B \approx 5$ T.

Considerando a órbita fundamental e o fato que os momentos angulares são da ordem de \hbar podemos estimar a importância deste efeito,

$$\frac{H_{\ell s}}{H_0} = \frac{\frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}}{\frac{p^2}{2m_e}} \simeq \frac{\frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a_B^3} \hbar^2}{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_B}} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{\hbar^2}{a_B^2} = \frac{\alpha^2}{2} \approx 0.01\% . \quad (5.40)$$

Em princípio, deveríamos resolver de novo a equação de Schrödinger incluindo a energia $V_{\ell s}$. Mas como esse termo é pequeno, é muito mais fácil considerar essa energia como perturbação, e calcular ele utilizando as funções de onda não perturbadas,

$$\Delta E_{\ell s} = \langle n, \ell, s, m_\ell, m_s | V_{\ell s} | n, \ell, s, m_\ell, m_s \rangle = \langle n, \ell | \xi(r) | n, \ell \rangle \langle \ell, s, m_\ell, m_s | \mathbf{s} \cdot \mathbf{l} | \ell, s, m_\ell, m_s \rangle . \quad (5.41)$$

Olhamos primeiro para parte radial. Assumindo um potencial coulombiano,

$$\xi(r) = \frac{-1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV_{cl}}{dr} = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2} \frac{1}{r^3} = \frac{E_n Z^2 \alpha^2 n^2}{\hbar^2} \frac{1}{\tilde{r}^3} , \quad (5.42)$$

com $\tilde{r} \equiv Zr/a_B$ e usando as formulas (5.14) a parte radial fica [20],

$$\langle n, \ell | \xi(r) | n, \ell \rangle = \frac{E_n Z^2 \alpha^2 n^2}{\hbar^2} \frac{1}{n^3 \ell(\ell + \frac{1}{2})(\ell + 1)} . \quad (5.43)$$

Usa-se a abreviação

$$\zeta_{n\ell} \equiv \frac{\hbar^2}{2} \langle \xi(r) \rangle . \quad (5.44)$$

A parte angular é,

$$\mathbf{s} \cdot \mathbf{l} = \frac{1}{2} (\mathbf{j}^2 - \mathbf{s}^2 - \mathbf{l}^2) . \quad (5.45)$$

Como os spins precessam um em torno do outro, ℓ_z e s_z não são bons observáveis, a base não acoplada não é adaptada. Mas \mathbf{s}^2 , \mathbf{l}^2 e \mathbf{j}^2 são bons observáveis. Na base acoplada $\{n, (\ell, s)j, m_j\}$

$$\langle n, (\ell, s)j, m_j | \mathbf{s} \cdot \mathbf{l} | n, (\ell, s)j, m_j \rangle = \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)] . \quad (5.46)$$

Como $j = \ell \pm 1/2$, achamos que cada nível se desdobra em dois níveis com as energias $E_{n\ell} + \ell\zeta_{n\ell}$ com a degenerescência $2\ell + 2$ e $E_{n\ell} - (\ell + 1)\zeta_{n\ell}$ com a degenerescência 2ℓ . Contudo temos uma correção de energia devido à interação spin-órbita de,

$$\Delta E_{\ell s} = -E_n (Z\alpha)^2 \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - \frac{3}{4}}{2n\ell(\ell + 1/2)(\ell + 1)} . \quad (5.47)$$

Note, que o acoplamento $\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$ leva a degenerescência de \mathbf{l} , mas não de ℓ_z (vide Fig. 5.5). No Exc. 5.4.2.1 verificamos que, no caso de uma energia associada ao acoplamento $\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$, só o momento angular total $\mathbf{l} + \mathbf{s}$ é uma constante do movimento.

5.2.3 Interação elétron-núcleo não-local

Vamos agora discutir a terceira correção na expressão (5.22). A interação elétron-núcleo que temos considerado até agora é *local*, isto é, a interação no ponto \mathbf{r} sentido pelo elétron depende essencialmente do campo naquele ponto do espaço. No entanto, quando a teoria relativística é corretamente aplicada, a interação elétron-núcleo torna-se *não local*, e o elétron é então afetado por todos os valores do campo nuclear num domínio ao redor de \mathbf{r} . O tamanho deste domínio é da ordem do *comprimento de onda Compton* do elétron, $\lambda_C/2\pi \equiv \hbar/m_e c$. Esta correção foi introduzida por *Sir Charles Galton Darwin* através de uma substituição na equação de Dirac que resolvia o problema da normalização da função de onda.

Imaginemos que ao invés do potencial $V(\mathbf{r})$, o potencial do elétron é dado pela integral,

$$\int f(r') V(\mathbf{r} + \mathbf{r}') d^3 r' , \quad (5.48)$$

onde $f(r')$ é uma função tipo densidade radialmente simétrica e normalizada que assume valores significativos somente nas vizinhanças de \mathbf{r} dentro de um volume $(\lambda_C/2\pi)^3$ e centrado em $\mathbf{r}' = 0$. Expandindo o potencial $V(\mathbf{r} + \mathbf{r}')$ perto da origem,

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{r}') = V(\mathbf{r}) + [\mathbf{r}' \cdot \nabla_r] V(\mathbf{r}) + \frac{1}{2!} [\mathbf{r}' \cdot \nabla_r]^2 V(\mathbf{r}) + \dots , \quad (5.49)$$

e inserindo na integral,

$$\begin{aligned} \int f(r') V(\mathbf{r} + \mathbf{r}') d^3 r' &= V(\mathbf{r}) \int f(r') d^3 r' + \int \mathbf{r}' f(r') d^3 r' \cdot \nabla_r V(\mathbf{r}) + \frac{1}{2!} \int r'^2 f(r') [\hat{\mathbf{e}}_{r'} \cdot \nabla_r]^2 d^3 r' V(r) + \dots \\ &= V(\mathbf{r}) + 0 + \frac{1}{2!} \int r'^2 f(r') d^3 r' \frac{\partial^2}{\partial r^2} V(r) + \dots . \end{aligned} \quad (5.50)$$

O segundo termo é nulo devido à paridade de $f(r')$ e o terceiro produz a correção de Darwin usando $V(\mathbf{r}) = V(r)$. Deixando a função ser constante dentro do volume, $f(\mathbf{r}) \simeq f_0$, e com a normalização,

$$1 = \int_{-\hbar/2m_e c}^{\hbar/2m_e c} \int_{-\hbar/2m_e c}^{\hbar/2m_e c} \int_{-\hbar/2m_e c}^{\hbar/2m_e c} f(r) dx dy dz = 8f_0 \left(\frac{\hbar}{2m_e c} \right)^3 , \quad (5.51)$$

obtemos a integral

$$\int r^2 f(r) d^3 r = \int_{-\hbar/m_e c}^{\hbar/m_e c} \int_{-\hbar/m_e c}^{\hbar/m_e c} \int_{-\hbar/m_e c}^{\hbar/m_e c} f(r) r^2 dx dy dz = \left(\frac{\hbar}{2m_e c} \right)^2 . \quad (5.52)$$

Também,

$$\nabla^2 V(\mathbf{r}) = -e \nabla^2 \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r} = -e \frac{\partial^2}{\partial r^2} \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Ze^2 \delta(\mathbf{r})}{\epsilon_0} . \quad (5.53)$$

Portanto,

$$\int f(r') V(\mathbf{r} + \mathbf{r}') d^3 r' = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\pi\hbar^2}{2m_e^2 c^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \delta(\mathbf{r}) + \dots , \quad (5.54)$$

o que é justamente a energia eletrostática com sua correção de Darwin na expressão (5.22).

Para estimar a importância deste efeito consideramos o estado fundamental, inserindo a sua função de onda (5.13),

$$\langle \hat{H}_{dw} \rangle = \int d^3 r \psi_{100}^*(\mathbf{r}) \frac{\pi\hbar^2}{2m_e^2 c^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \delta(\mathbf{r}) \psi_{100}(\mathbf{r}) = \frac{\pi\hbar^2}{2m_e^2 c^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} |\psi(0)|^2 = \frac{\pi\hbar^2}{2m_e^2 c^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\pi a_B^3} . \quad (5.55)$$

Obtemos,

$$\frac{H_{dw}}{H_0} = \frac{\frac{\pi \hbar^2}{2m_e^2 c^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\pi a_B^3}}{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_B}} = \frac{\hbar^2}{2m_e^2 c^2} \frac{Z}{a_B^2} = \frac{\alpha^2}{2} \approx 0.01\% . \quad (5.56)$$

A correção de Darwin não depende do momento angular l nem do spin s , tal que fica,

$$\Delta E_{dw} = \langle \hat{H}_{dw} \rangle = -E_n (Z\alpha)^2 . \quad (5.57)$$

5.2.4 Resumo das correções

Combinando as correções LS e relativísticas, obtemos,

$$\begin{aligned} \Delta E_{fs} &= \Delta E_{rl} + \Delta E_{ls} + \Delta E_{dw} \\ &= E_n (Z\alpha)^2 \left[\frac{1}{n(\ell + \frac{1}{2})} - \frac{3}{4n^2} \right] - E_n (Z\alpha)^2 \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - \frac{3}{4}}{2n\ell(\ell + \frac{1}{2})(\ell+1)} - E_n (Z\alpha)^2 \\ &= E_n (Z\alpha)^2 \begin{cases} \frac{1}{nj} - \frac{3}{4n^2} - \frac{j(j+1) - (j-\frac{1}{2})(j+\frac{1}{2}) - \frac{3}{4}}{2n(j-\frac{1}{2})j(j+\frac{1}{2})} - 1 & \text{para } \ell = j - \frac{1}{2} \\ \frac{1}{n(j+1)} - \frac{3}{4n^2} - \frac{j(j+1) - (j+\frac{1}{2})(j+\frac{3}{2}) - \frac{3}{4}}{2n(j+\frac{1}{2})(j+1)(j+\frac{3}{2})} - 1 & \text{para } \ell = j + \frac{1}{2} \end{cases} \\ &= E_n (Z\alpha)^2 \left[\frac{1}{n(j + \frac{1}{2})} - \frac{3}{4n^2} - 1 \right] . \end{aligned} \quad (5.58)$$

Isto é, os níveis são agora degenerados em j (vide Fig. 5.5)⁴. Obviamente os níveis mais afetados pelas correções relativísticas são aqueles com baixos valores de n e ℓ .

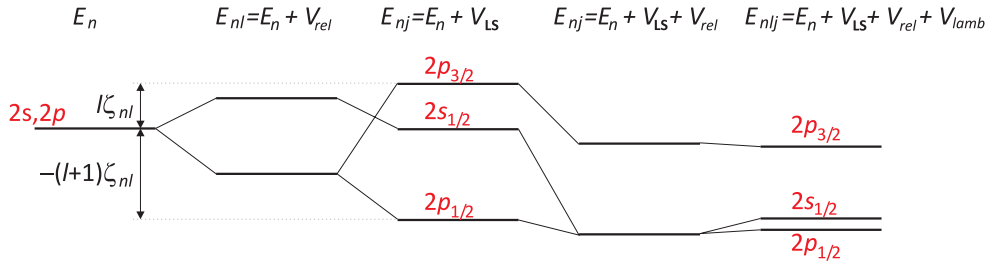


Figura 5.5: Níveis do hidrogênio.

As energias relativísticas do hidrogênio também podem ser obtidas por um cálculo exato à partir da equação de Dirac,

$$\Delta E_{fs}^{exato} = mc^2 \sqrt{1 + \left(\frac{Z\alpha}{n - j - \frac{1}{2} + \sqrt{(j + \frac{1}{2})^2 - Z^2\alpha^2}} \right)^2} - mc^2 . \quad (5.59)$$

A expansão deste resultado em potência de $Z\alpha$ até segunda ordem reproduz o cálculo aproximado (5.58).

⁴É interessante, que o tratamento quântico aqui mostrado, incluindo as correções relativísticas, por acaso coincide com as correções de *Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld*,

$$E_{n,j} = E_n \left[1 + \frac{\alpha^2}{n} \left(\frac{1}{j + 1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right] .$$

5.2.5 Deslocamento de Lamb

Só falta discutir a quarta correção, \hat{H}_{lamb} na expressão (5.22). A origem do *deslocamento de Lamb* é na eletrodinâmica quântica. Sendo devido à natureza quântica do campo eletromagnético, esta correção não é prevista dentro da equação de Dirac.

Podemos imaginar a força de Coulomb entre partículas carregadas como sendo mediata por um intercâmbio contínuo de fótons virtuais. Mas cada carga individual também emite e reabsorve continuamente fótons virtuais, como resultado que a posição do elétron está manchada numa região de 0.1 fm. Isso reduz a sobreposição entre as órbitas eletrônicas e o núcleo. Por isso, o deslocamento de Lamb causa correções que são mais forte para pequenos n e pequenos ℓ . Por exemplo no hidrogênio, o nível $2p_{1/2}$ é $4.4 \cdot 10^{-6}$ eV = 1 GHz embaixo do $2s_{1/2}$ (vide Fig. 5.5).

5.3 Estrutura hiperfina

As medidas do Rutherford sugeriam um núcleo atômico puntiforme e infinitamente pesado. De fato, a massa é finita e a carga nuclear é distribuída num volume finito e, frequentemente, de maneira não isotrópica, o que leva a interações multipolares com os elétrons. Além disso, muitos núcleos têm um spin que pode interagir com o momento magnético dos elétrons. As correções de energia devido à estes efeitos são chamadas de *estrutura hiperfina* ⁵.

5.3.1 Acoplamento ao spin do núcleo

5.3.1.1 Momento dipolar do spin nuclear

O núcleo também pode ter um momento angular interagindo com o momento angular dos elétrons. No entanto, o momento depende inversamente das massas. Isto é, o momento angular do núcleo é $\mu_N/\mu_B = m_e/m_p \simeq 10^{-3}$ vezes menor, onde $\mu_N = \hbar e/2m_p$ é uma abreviação chamada de *magneton nuclear*. Por isso, podemos supor, que a interação entre o núcleo e os átomos não vai mexer com o acoplamento $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ entre o momento angular orbital e o spin dos elétrons. O spin do núcleo se orientará ao momento total dos elétrons \mathbf{J} . No entanto, essa interação terá a capacidade de quebrar a degenerescência do hidrogênio, mesmo se o *desdobramento* será *hiperfino*. A ordem de grandeza do *desdobramento hiperfino* é 10^{-6} eV.

Analogicamente com a equação (5.31), escrevemos o momento dipolar do núcleo,

$$\vec{\mu}_I = \frac{e}{2m_p} g_p \mathbf{I} = \frac{\mu_N}{\hbar} g_p \mathbf{I} , \quad (5.60)$$

com $g_p \equiv \mu_I/I$ é, mais uma vez, um fator tomando em conta correções possíveis entre a derivação clássica e a mecânica quântica ⁶.

5.3.1.2 Desdobramento hiperfino

Em analogia com o tratamento da interação spin-órbita na estrutura fina [vide Eq. (5.36)], escrevemos a energia hiperfina,

$$V_{hfs} = -\vec{\mu}_I \cdot \mathbf{B}_0 . \quad (5.61)$$

⁵Vide [6] p. 1229 e [21] p. 23 para leitura complementar.

⁶De fato, o fator g do próton é anormal, $g_p = 5.58$, o que diminui a razão μ_I/μ_J . Para o nêutron temos: $g_p = -3.83$

onde \bar{B}_0 é o campo magnético médio gerado pelos elétrons na posição do núcleo em direção do momento \mathbf{J} ,

$$\mathbf{B}_0 = \bar{B}_0 \frac{\hat{\mathbf{J}}}{\hbar J} . \quad (5.62)$$

Assim, a energia fica

$$\hat{V}_{hfs} = -\frac{\mu_N}{\hbar} g_p \mathbf{I} \cdot \bar{B}_0 \frac{\hat{\mathbf{J}}}{\hbar J} = \frac{A_J}{\hbar^2} \hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{I}} , \quad (5.63)$$

com o *fator de intervalo* $A_J \equiv -\frac{\mu_N g_p \bar{B}_0}{J}$.

O momento angular total dos elétrons se acopla com o momento do núcleo,

$$\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I} . \quad (5.64)$$

Agora

$$\mathbf{J} \cdot \mathbf{I} = \frac{1}{2} (\mathbf{F}^2 - \mathbf{I}^2 - \mathbf{J}^2) . \quad (5.65)$$

Como os spins precessam um em torno do outro, J_z e I_z não são boas observáveis, a base não acoplada não é adaptada. Mas \mathbf{I}^2 , \mathbf{J}^2 e \mathbf{F}^2 são boas observáveis. Na base acoplada $\{n, ((L, S)J, I)F, m_F\}$

$$\langle n, ((L, S)J, I)F, m_F | \mathbf{J} \cdot \mathbf{I} | n, ((L, S)J, I)F, m_F \rangle = F(F+1) - J(J+1) - I(I+1) . \quad (5.66)$$

Assim achamos as energias da interação hiperfina

$$\Delta E_{hfs} = \frac{A_J}{2} [F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)] . \quad (5.67)$$

Note, que o acoplamento $\mathbf{J} \cdot \mathbf{I}$ quebra a degenerescência de \mathbf{J} no átomo de hidrogênio, mas não de J_z . Podemos derivar a seguinte *regra de intervalo*,

$$\Delta E_{F+1} - \Delta E_F = A_J(F+1) . \quad (5.68)$$

Além da interação magnética entre os momentos angulares do núcleo e da camada eletrônica existe uma interação entre o núcleo, quando não é esfericamente simétrico e a camada eletrônica. Esta interação causa desvios da regra de intervalo e um desdobramento adicional dos estados hiperfinos.

5.3.2 Interação quadrupolar elétrica

O fato do núcleo não ser perfeitamente esférico, dá origem a novas correções elétron-núcleo que são denominadas *interação quadrupolar*. A partir de,

$$\hat{H}_{qud} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_N|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\mathbf{r}_e} , \quad (5.69)$$

onde \mathbf{r}_e é a coordenada eletrônica e \mathbf{r}_N a coordenada isotômica, ambas tomadas como origem o centro de massa do núcleo. Para $\mathbf{r}_e > \mathbf{r}_N$ esta interação pode ser obtida após vários passos matemáticos como sendo,

$$\hat{H}_{qud} = B_J \frac{3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{J})(2\mathbf{I} \cdot \mathbf{J} + 1) - 2\mathbf{I}^2 \mathbf{J}^2}{2I(I-1)2J(J-1)} , \quad (5.70)$$

sendo B_J chamada *constante de interação elétron-núcleo quadrupolar*. Com esta expressão podemos calcular,

$$\Delta E_{qud} = \langle I J F m_F | \hat{H}_{qud} | I J F m_F \rangle = B_J \frac{\frac{3}{2}K(K+1) - 2I(I+1)J(J+1)}{2I(2I-1)2J(2J-1)}, \quad (5.71)$$

onde $K \equiv 2(\mathbf{J} \cdot \mathbf{I}) = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$. É importante lembrar que um núcleo que apresenta $I = 0$ ou $I = \frac{1}{2}$ não tem momento quadrupolar, $B_J = 0$. O mesmo acontece para $J = \frac{1}{2}$.

Juntando as contribuições $\mathbf{J} \cdot \mathbf{I}$ da Eq. (5.67) e quadrupolar (5.71), a estrutura hiperfina pode ser descrita por,

$$\begin{aligned} \Delta E_{hfs} &= \Delta E_{JI} + \Delta E_{qud} \\ &= \frac{A_J}{2}K + \frac{B_J}{8I(2I-1)(2J-1)}[3K(K+1) - 4I(I+1)J(J+1)], \end{aligned} \quad (5.72)$$

onde as constantes A_J e B_J dependem do átomo e do momento angular total eletrônico.

Tabela 5.1: *Constantes hiperfinas de alguns átomos alcalinos.*

átomo	n	$A_J(n^2S_{1/2})$	$A_J(n^2P_{1/2})$	$A_J(n^2P_{3/2})$	$B_J(n^2P_{3/2})$
		[MHz]	[MHz]	[MHz]	[MHz]
$^1\text{H}, I = \frac{1}{2}$	1	1420	46.17	-3.07	-0.18
$^7\text{Li}, I = \frac{3}{2}$	2	401.75	46.17	-3.07	-0.18
	3		13.5	-0.96	
$^{23}\text{Na}, I = \frac{3}{2}$	3	885.82	94.3	18.65	2.82
	4	202	28.85	6.00	0.86
$^{85}\text{Rb}, I = \frac{5}{2}$	5	1011.9	120.7	25.029	26.03
	6	239.3	39.11	8.25	8.16
$^{87}\text{Rb}, I = \frac{3}{2}$	5	3417.3	409.1	84.852	12.510
	6	809.1	132.5	27.70	3.947

No Exc. 5.4.3.2 determinamos a estrutura hiperfina de um átomo de ^{23}Na .

5.4 Exercícios

5.4.1 Tratamento quântico do hidrogênio

5.4.1.1 Ex: Assintotas dos polinômios de Laguerre

Derive as soluções assintóticas das soluções da equação (5.6).

5.4.1.2 Ex: Equação de Laguerre

Mostre que a equação (5.6) se transforme com o ansatz (5.7) para a equação (5.8).

5.4.1.3 Ex: Funções de Laguerre

Utilizando a relação de ortogonalidade dos polinômios associados de Laguerre,

$$\int_0^\infty \rho^\alpha e^{-\rho} L_n^{(\alpha)}(\rho) L_m^{(\alpha)}(\rho) d\rho = \frac{\Gamma(n+\alpha+1)}{n!} \delta_{n,m}$$

$$\int_0^\infty \rho^{\alpha+1} e^{-\rho} L_n^{(\alpha)}(\rho) d\rho = \frac{(n+\alpha)!}{n!} (2n+\alpha+1) ,$$

e as formula de recursão,

$$n L_n^{(\alpha+1)}(\rho) = (n-\rho) L_{n-1}^{(\alpha+1)}(\rho) + (n+\alpha) L_{n-1}^{(\alpha)}(\rho)$$

$$\rho L_n^{(\alpha+1)}(\rho) = (n+\alpha) L_{n-1}^{(\alpha)}(\rho) - (n-\rho) L_n^{(\alpha)}(\rho) ,$$

- a. calcule a constante de normalização $D_{n,l}$ para um átomo hidrogenoide com número atômico Z ;
b. calcule o valor médio

$$\langle r \rangle_{nlm} = \frac{n^2 a_B}{Z} \left[1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\ell(\ell+1)}{n^2} \right) \right] ;$$

- c. calcule o valor médio

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nlm} = \frac{Z}{n^2 a_B} .$$

5.4.1.4 Ex: Raios de orbitais no modelo de Bohr

A partir dos resultados acima, obtenha o valor esperado $\langle r \rangle$ para os estados Ψ_{100} , Ψ_{210} e Ψ_{320} do átomo de hidrogênio. Compare os resultados com aqueles do modelo de Bohr.

5.4.1.5 Ex: Teorema virial e modelo de Bohr

Calcule, para o estado Ψ_{320} do átomo de hidrogênio, os valores esperados $\langle \frac{1}{r} \rangle$ e $\langle p^2 \rangle$.

A partir dos resultados, obtenha os valores esperados das energias cinética e potencial, $\langle T \rangle$ e $\langle V \rangle$, e mostre que, de acordo com o teorema virial, $\langle T \rangle = -(1/2)\langle V \rangle$. Compare os resultados com o modelo de Bohr.

5.4.1.6 Ex: Elementos da matriz de transição

Usando as seguintes funções de onda (não normalizadas) do hidrogênio, $\psi_{100}(\mathbf{r}) = e^{-\tilde{r}}$, $\psi_{210}(\mathbf{r}) = \tilde{r} e^{-\tilde{r}/2} \cos \theta$ e $\psi_{21\pm 1}(\mathbf{r}) = \tilde{r} e^{-\tilde{r}/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$, calcule os elementos de matriz a. $\langle \psi_{100} | \tilde{z} | \psi_{210} \rangle$, b. $\langle \psi_{100} | \tilde{z} | \psi_{211} \rangle$, c. $\langle \psi_{100} | \tilde{x} - i\tilde{y} | \psi_{210} \rangle$ e d. $\langle \psi_{100} | \tilde{x} - i\tilde{y} | \psi_{211} \rangle$. Tente interpretar os resultados. Formulário:

$$\int_0^\infty x^4 e^{-3x/2} dx = \frac{256}{81} , \quad \int_0^\pi \sin^3 x dx = \frac{4}{3} , \quad \int_0^\pi \cos x \sin^2 x dx = 0 , \quad \int_0^\pi \cos^2 x \sin x dx = \frac{2}{3} .$$

5.4.2 Estrutura fina e equação de Dirac

5.4.2.1 Ex: Constantes do movimento no acoplamento $\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$

Considere uma partícula de massa μ descrita pelo hamiltoniano $H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r) + \xi(r)\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, sendo $V(r)$ um potencial central, \mathbf{L} e \mathbf{S} os seus momentos angulares orbitais e de spin. Obtenha as relações de comutação $[\mathbf{L}, H]$, $[\mathbf{S}, H]$ e $[\mathbf{L} + \mathbf{S}, H]$ quando consideramos ou não a interação spin-órbita $\xi(r)\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ introduzida via correções relativísticas.

5.4.3 Estrutura hiperfina

5.4.3.1 Ex: Campo de um momento magnético

Calcule (a) o potencial vetor $\mathbf{A}(\mathbf{r})$, (b) o momento dipolar magnético $\vec{\mu}$ e (c) o campo magnético $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ produzido por um elétron orbitando numa trajetória circular.

5.4.3.2 Ex: Estrutura hiperfina do sódio

Determine a estrutura hiperfina dos estados 2S e 2P do átomo de sódio inclusive os deslocamentos de energia. Consulte a Tab. 5.1 para as constantes hiperfinas A_J e B_J .

5.4.3.3 Ex: Duas partículas

Considere um sistema de duas partículas, de massas μ_1 e μ_2 , submetidas a um potencial central $V(r)$ e a uma energia potencial de interação $V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ que depende apenas da distâncias entre as partículas. O hamiltoniano do sistema na representação de interação é $H = H_1 + H_2 + V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$, com $H_\ell = -\frac{\hbar^2}{2\mu_\ell}\nabla_\ell^2 + V(r_\ell)$, $\ell = 1, 2, \dots$. Mostre que os momentos angulares individuais \mathbf{L}_ℓ não são, em geral, constantes de movimento, diferentemente do momento angular total $\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2$.

Capítulo 6

Átomos com spin em campos externos

6.1 Interação com campos magnéticos

6.1.1 Efeito Zeeman normal da estrutura fina

Os momentos dipolares dos átomos podem interagir com campos magnéticos externos. A interação leva a um deslocamento dos níveis, que depende do número quântico magnético. Assim, a última degenerescência na estrutura energética do átomo está quebrada. Isso se chama *desdobramento Zeeman*. Consideramos um campo magnético $\mathbf{B} = B_z \hat{\mathbf{e}}_z$ uniforme com o potencial vetor,

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r} = -\frac{B}{2} (-y \hat{\mathbf{e}}_x + x \hat{\mathbf{e}}_y) . \quad (6.1)$$

Com isso a energia de interação entre o elétron e o campo é dada pelo hamiltoniano,

$$\begin{aligned} V_{zee}(B) &= -\frac{i\hbar e}{m} \mathbf{A} \cdot \nabla = -\frac{i\hbar e}{2m} (\mathbf{B} \times \mathbf{r}) \cdot \nabla = -\frac{i\hbar e}{2m} \mathbf{B} \cdot (\mathbf{r} \times \nabla) \\ &= -\frac{e}{2m} \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{L}} = -\frac{\mu_B}{\hbar} g_L \hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{B} = -\vec{\mu}_L \cdot \mathbf{B} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \hat{L}_z B_z , \end{aligned} \quad (6.2)$$

com $g_L = 1$ usando a relação $\mu_L = \frac{e}{2m} \mathbf{L}$ entre o momento angular do elétron e o momento magnético resultante. Essa relação vale para um átomo sem spin (dois elétrons podem acoplar os seus spins para um estado singleto) e sem estrutura hiperfina (ou uma estrutura hiperfina não resolvida). As energias são portanto,

$$\boxed{\Delta E_{zee}(B) = -\frac{\mu_B}{\hbar} B_z \langle n, L, m_L | \hat{L}_z | n, L, m_L \rangle = -\mu_B m_L B_z} . \quad (6.3)$$

Nos Excs. 6.3.1.1 e 6.3.1.2 representamos a interação entre um momento angular atômico e um campo magnético em diferentes bases caracterizadas por diferentes eixos de quantização.

6.1.2 Efeito Zeeman anômalo

O efeito Zeeman anômalo ocorre quando o conjunto dos elétrons tem um spin. Utilizando as expressões já conhecidas para os momentos dipolares do momento orbital e do spin do elétron, obtemos para o momento magnético dipolar,

$$\vec{\mu}_J = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = \frac{\mu_B}{\hbar} g_L \mathbf{L} + \frac{\mu_B}{\hbar} g_S \mathbf{S} = \frac{\mu_B}{\hbar} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) , \quad (6.4)$$

com $g_S = 2$. Podemos ver que o momento dipolar do átomo não é paralelo ao momento total, $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$.

Quando o campo magnético é fraco, $V_{ls} \gg V_{zee}(B)$, o momento total \mathbf{J} será a boa observável. Portanto, devemos primeiro projetar os momentos \mathbf{L} e \mathbf{S} sobre \mathbf{J} , antes de projetar o resultado sobre o campo \mathbf{B} ,

$$\mathbf{L} \longrightarrow \left(\mathbf{L} \cdot \frac{\mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} \right) \frac{\mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} \quad \text{e} \quad \mathbf{S} \longrightarrow \left(\mathbf{S} \cdot \frac{\mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} \right) \frac{\mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} . \quad (6.5)$$

O potencial fica

$$\begin{aligned} V_{zee}(B) &= -\vec{\mu}_J \cdot \mathbf{B} = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} \longrightarrow -\frac{\mu_B}{\hbar} \left[\left(\mathbf{L} \cdot \frac{\mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} \right) \frac{\mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} \cdot \mathbf{B} + 2 \left(\mathbf{S} \cdot \frac{\mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} \right) \frac{\mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} \cdot \mathbf{B} \right] \\ &= -\frac{\mu_B}{\hbar |\mathbf{J}|^2} [\mathbf{L} \cdot \mathbf{J} + 2\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}] \mathbf{J} \cdot \mathbf{B} = -\frac{\mu_B}{\hbar |\mathbf{J}|^2} \frac{1}{2} [\mathbf{J}^2 + \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2 + 2(\mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2 - \mathbf{L}^2)] \mathbf{J} \cdot \mathbf{B} \\ &= -\frac{\mu_B}{\hbar} \frac{1}{2} \frac{3\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2}{|\mathbf{J}|^2} \mathbf{J} \cdot \mathbf{B} . \end{aligned} \quad (6.6)$$

E a energia é,

$$\Delta E_{zee}(B) = \left\langle \frac{\mu_B}{\hbar} \left(1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \right) \hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{B}} \right\rangle . \quad (6.7)$$

Introduzindo o *fator de Landé*,

$$g_J \equiv 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} , \quad (6.8)$$

podemos escrever

$$\Delta E_{zee}(B) = -\frac{\mu_B}{\hbar} g_J \langle \hat{J}_z B_z \rangle = -\mu_B g_J m_J B_z . \quad (6.9)$$

Esta expressão descreve o *efeito Zeeman anômalo*, para o qual $S \neq 0$. Para o *efeito Zeeman normal*, para o qual o spin é zero, achamos de volta $g_J = 1$.

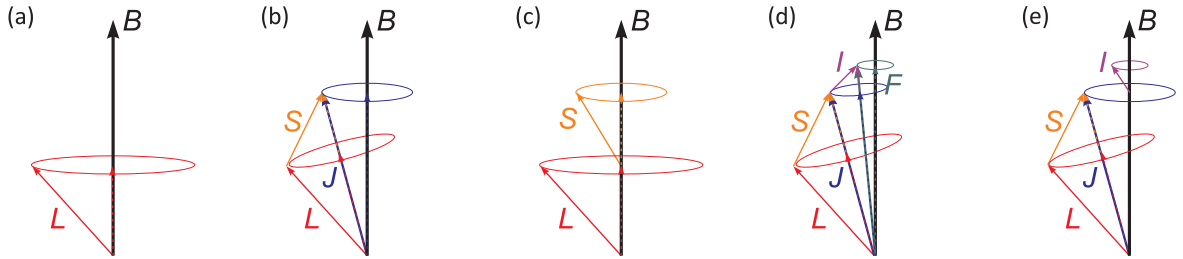


Figura 6.1: Acoplamento dos momentos angulares para o efeito (a) Zeeman normal, (b) Zeeman anormal, (c) Paschen-Back, (d) Zeeman da estrutura hiperfina e (e) Paschen-Goudsmith.

6.1.3 Efeito Paschen-Back e campos magnéticos intermediários

Um campo magnético externo muito forte (> 1 T), tal que $V_{ls} \ll V_{zee}(B)$, pode quebrar o acoplamento $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$. Ambos os spins \mathbf{L} e \mathbf{S} agora se acoplam separadamente ao campo,

$$\mathbf{L} \longrightarrow \left(\mathbf{L} \cdot \frac{\mathbf{B}}{|\mathbf{B}|} \right) \frac{\mathbf{B}}{|\mathbf{B}|} \quad \text{e} \quad \mathbf{S} \longrightarrow \left(\mathbf{S} \cdot \frac{\mathbf{B}}{|\mathbf{B}|} \right) \frac{\mathbf{B}}{|\mathbf{B}|} . \quad (6.10)$$

Por isso,

$$V_{pb}(B) = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{B} \longrightarrow -\frac{\mu_B}{\hbar} \left[\left(\hat{\mathbf{L}} \cdot \frac{\mathbf{B}}{|\mathbf{B}|} \right) \frac{\mathbf{B}}{|\mathbf{B}|} + 2 \left(\hat{\mathbf{S}} \cdot \frac{\mathbf{B}}{|\mathbf{B}|} \right) \frac{\mathbf{B}}{|\mathbf{B}|} \right] \cdot \mathbf{B} , \quad (6.11)$$

tal que,

$$\Delta E_{pb}(B) = -\mu_B(m_L + 2m_S)B_z . \quad (6.12)$$

Isso é o *efeito Paschen-Back*.

As derivações que fizemos até agora se concentraram em situações simples bem descritas por CCOCs em vários esquemas de acoplamento. Os hamiltonianos V_{ls} e $V_{zee}(B)$ nestes CCOCs são descritos por matrizes diagonais. No entanto, em *regimes intermediários* entre Zeeman e Paschen-Back, $V_{ls} \simeq V_{zee}(B)$, geralmente não é possível achar uma representação diagonal.

Para calcular o espectro energético em regimes intermediários devemos, portanto, determinar todas as componentes da matriz

$$V_{ls} + V_{zee}(B) = \xi(r)\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \frac{\mu_B}{\hbar}(\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{B} . \quad (6.13)$$

Utilizando $\hat{L}_{\pm} \equiv \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$ e $\hat{S}_{\pm} \equiv \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$, podemos facilmente reescrever a energia na forma seguinte,

$$V_{ls} + V_{zee}(B) = \xi(r) \left(\hat{L}_z \hat{S}_z + \frac{1}{2} \hat{L}_+ \hat{S}_- + \frac{1}{2} \hat{L}_- \hat{S}_+ \right) + \frac{\mu_B}{\hbar}(\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{B} . \quad (6.14)$$

Esse operador age sobre os estados não acoplados,

$$\begin{aligned} \Delta E_{ls} + \Delta E_{zee}(B) &= \langle L' m'_L; S' m'_S | \xi_{nl} (\hat{L}_z \hat{S}_z + \frac{1}{2} \hat{L}_+ \hat{S}_- + \frac{1}{2} \hat{L}_- \hat{S}_+) + \mu_B (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) B_z | L m_L; S m_S \rangle \\ &= \hbar^2 \xi_{nl} \left(m_L m_S \delta_{m_L, m'_L} \delta_{m_S, m'_S} + \frac{1}{2} L_+ S_- \delta_{m_L, m'_L-1} \delta_{m_S-1, m'_S} + \frac{1}{2} L_- S_+ \delta_{m_L-1, m'_L} \delta_{m_S, m'_S-1} \right) \\ &+ \hbar \mu_B (m_L + 2m_S) B_z \delta_{m_L, m'_L} \delta_{m_S, m'_S} , \end{aligned} \quad (6.15)$$

com as abreviações $L_{\pm} \equiv \sqrt{L(L+1) - m_L(m_L \pm 1)}$. As energias agora são os auto-valores dessa matriz. O fator ξ_{nl} é geralmente determinado experimentalmente deixando $B_z = 0$. No Exc. 6.3.1.3 calculamos explicitamente o deslocamento de energia Zeeman para um átomo de hidrogênio sujeito à um campo magnético.

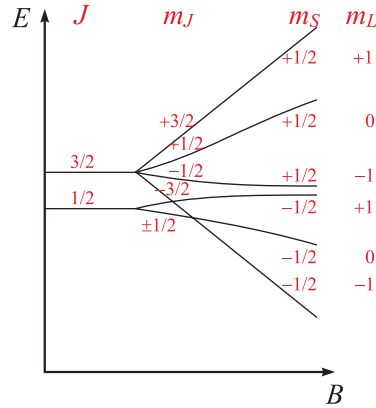


Figura 6.2: Transição entre o regime Zeeman e o regime Paschen-Back para o caso de $L = 1$ e $S = 1/2$.

6.1.4 Efeito Zeeman da estrutura hiperfina

Quando a interação com o campo magnético é comparável com as interações hiperfinas, mas muito mais fraco do que as interações finas, os campos não perturbem o acoplamento entre o

momento eletrônico total \mathbf{J} e o spin do núcleo \mathbf{I} . Portanto, J, I, F , e m_F são números quânticos bons. Portanto, para calcular a energia de interação,

$$V_{hfs} + V_{zee}(B) = V_{hfs} - \vec{\mu}_F \cdot \mathbf{B}, \quad (6.16)$$

projetamos o spin nuclear e o momento eletrônico total separadamente na direção \mathbf{F} ,

$$\mathbf{J} \longrightarrow \left(\mathbf{J} \cdot \frac{\mathbf{F}}{|\mathbf{F}|} \right) \frac{\mathbf{F}}{|\mathbf{F}|} \quad \text{e} \quad \mathbf{I} \longrightarrow \left(\mathbf{I} \cdot \frac{\mathbf{F}}{|\mathbf{F}|} \right) \frac{\mathbf{F}}{|\mathbf{F}|}. \quad (6.17)$$

O momento magnético total é,

$$\vec{\mu}_F = \vec{\mu}_J + \vec{\mu}_I = -\frac{\mu_B}{\hbar} g_J \mathbf{J} + \frac{\mu_N}{\hbar} g_P \mathbf{I}. \quad (6.18)$$

Note o sinal negativo devido a carga negativa do elétron. O fator de Landé g_J é aquele (6.8), causado pelo acoplamento do momento angular orbital \mathbf{L} e do spin de elétron \mathbf{S} e depende do estado sob consideração. Com isso,

$$\begin{aligned} V_{zee}(B) &= \left[-\frac{\mu_B}{\hbar} g_J \left(\mathbf{J} \cdot \frac{\mathbf{F}}{|\mathbf{F}|} \right) \frac{\mathbf{F}}{|\mathbf{F}|} + \frac{\mu_N}{\hbar} g_P \left(\mathbf{I} \cdot \frac{\mathbf{F}}{|\mathbf{F}|} \right) \frac{\mathbf{F}}{|\mathbf{F}|} \right] \mathbf{B} \\ &= \left(-\frac{\mu_B}{\hbar |\mathbf{F}|^2} g_J \mathbf{J} \cdot \mathbf{F} + \frac{\mu_N}{\hbar |\mathbf{F}|^2} g_P \mathbf{I} \cdot \mathbf{F} \right) (B_z \cdot F_z). \end{aligned} \quad (6.19)$$

Usando $\mathbf{J} \cdot \mathbf{F} = \frac{1}{2}(\mathbf{F}^2 + \mathbf{J}^2 - \mathbf{I}^2)$ e $\mathbf{I} \cdot \mathbf{F} = \frac{1}{2}(\mathbf{F}^2 - \mathbf{J}^2 + \mathbf{I}^2)$ escrevemos,

$$V_{zee}(B) = -\frac{\mu_B}{\hbar} g_J \frac{\mathbf{F}^2 + \mathbf{J}^2 - \mathbf{I}^2}{2|\mathbf{F}|^2} B_z F_z + g_P \frac{\mu_N}{\hbar} \frac{\mathbf{F}^2 - \mathbf{J}^2 + \mathbf{I}^2}{2|\mathbf{F}|^2} B_z F_z, \quad (6.20)$$

tal que

$$\boxed{\Delta E_{hfs} + \Delta E_{zee}(B) \simeq \Delta E_{hfs} + \mu_B g_F m_F B_z}, \quad (6.21)$$

usando o *fator de Landé* g_F para o estado F ,

$$g_F \simeq g_J \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)} - g_J \frac{\mu_N}{\mu_B} \frac{F(F+1) - J(J+1) + I(I+1)}{2F(F+1)}, \quad (6.22)$$

onde o segundo termo pode ser desprezado.

O desdobramento dos estados eletrônicos com o momento \mathbf{F} em $2F + 1$ subníveis $m_F = -F, \dots, F$ é chamado *efeito Zeeman da estrutura hiperfina*. O resultado (6.19) só vale para campos fracos. Para campos fortes o desdobramento Zeeman muda para o desdobramento Paschen-Back da estrutura hiperfina.

6.1.5 Efeito Paschen-Back da estrutura hiperfina

Quando a interação com o campo magnético excede a interação hiperfina, o spin nuclear \mathbf{I} se desacopla do momento total \mathbf{J} , é ambos acoplados separadamente com o campo magnético externo,

$$\mathbf{J} \longrightarrow \left(\mathbf{J} \cdot \frac{\mathbf{B}}{|\mathbf{B}|} \right) \frac{\mathbf{B}}{|\mathbf{B}|} \quad \text{e} \quad \mathbf{I} \longrightarrow \left(\mathbf{I} \cdot \frac{\mathbf{B}}{|\mathbf{B}|} \right) \frac{\mathbf{B}}{|\mathbf{B}|}. \quad (6.23)$$

O efeito Zeeman da estrutura hiperfina se transforma numa estrutura hiperfina do efeito Zeeman, também chamada de *efeito Paschen-Back da estrutura hiperfina* ou *efeito Paschen-Goudsmith*. Podemos diagonalizar o potencial numa base, onde I, m_I, J , e m_J são números quânticos bons.

Desprezando o momento dipolar do núcleo, $\vec{\mu}_I \simeq 0$, e a contribuição quadrupolar para a interação hiperfina $B_J \simeq 0$, obtemos

$$\begin{aligned} V_{hfs} + V_{zee}(B) &= V_{hfs} - (\vec{\mu}_J + \vec{\mu}_I) \cdot \mathbf{B} \simeq \frac{A_J}{\hbar^2} \mathbf{J} \cdot \mathbf{I} + \vec{\mu}_J \cdot \mathbf{B} \\ &\longrightarrow \frac{A_J}{\hbar^2} \left(\mathbf{J} \cdot \frac{\mathbf{B}}{B} \right) \frac{\mathbf{B}}{B} \cdot \left(\mathbf{I} \cdot \frac{\mathbf{B}}{B} \right) \frac{\mathbf{B}}{B} + \mu_{Jz} B_z = A_J J_z I_z + \mu_{Jz} B_z, \end{aligned} \quad (6.24)$$

dando

$$\boxed{\Delta E_{hfs} + \Delta E_{zee}(B) \simeq A_J m_J m_I + \mu_{Bz} g_J m_J B}. \quad (6.25)$$

Aqui projetamos o momento angular \mathbf{J} e o spin \mathbf{I} separadamente sobre a direção do campo magnético. O reacoplamento do estado $|F m_F\rangle$ para $|m_I m_J\rangle$ em campos magnéticos fortes é descrito por coeficientes de Clebsch-Gordan,

$$|F m_F\rangle = \sum_{m_I + m_J = m_F} |m_I m_J\rangle \langle m_I m_J | F m_F\rangle. \quad (6.26)$$

6.2 Interação com campos elétricos

6.2.1 Efeito Stark

Campos elétricos interagem com os elétrons do átomo,

$$\hat{V}_{stark} = -e \hat{\mathbf{d}} \cdot \mathcal{E}. \quad (6.27)$$

Isso é o *efeito quadrático de Stark*. A teoria de perturbação estacionária TPIT dá,

$$\langle \psi_n^{(0)} | -\mathbf{d} \cdot \mathcal{E} | \psi_n^{(0)} \rangle = e \mathcal{E}_z \cdot \int_{-\infty}^{\infty} z |\psi_m^{(0)}|^2 d^3r = 0. \quad (6.28)$$

Isso só vale, quando os estados não são degenerados em l . Quando são degenerados, o que é o caso do hidrogênio, a primeira ordem de perturbação dá um valor. É o caso do *efeito Stark linear*. Em geral, não tem degenerescência, e temos o *efeito Stark quadrático*,

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + e \mathcal{E}_z \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | z | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_m - E_n}. \quad (6.29)$$

e

$$\langle \psi_n^{(1)} | -\mathbf{d} \cdot \mathcal{E} | \psi_n^{(1)} \rangle = e^2 \mathcal{E}_z^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | \hat{z} | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_m - E_n}. \quad (6.30)$$

Para simplificar os elementos da matriz, utilizamos o *teorema de Wigner-Eckart*

$$\frac{|\langle J' m'_J | \hat{z} | J m_J \rangle|^2}{|\langle J' || \hat{z} || J \rangle|^2} = \frac{1}{2J' + 1} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ m_J & q & -m'_J \end{pmatrix}. \quad (6.31)$$

Aqui a expressão $\langle J' || \hat{z} || J \rangle$, que se chama *elemento da matriz irreduzível*, não depende mais do número quântico magnético.

Com $[\hat{z}, \hat{J}_z] = 0$, o que foi mostrado no Exc. 3.4.2.2 achamos,

$$0 = \langle J' m'_J | [\hat{z}, \hat{J}_z] | J m_J \rangle = (m_J - m'_J) \langle J' m'_J | \hat{z} | J m_J \rangle. \quad (6.32)$$

Isso significa que para $m_J \neq m'_J$, os elementos da matriz $\langle J'm'_J | \hat{z} | Jm_J \rangle$ devem desaparecer. Portanto, a matriz é diagonal em m_J e o número quântico q no coeficiente de Clebsch-Gordan deve estar $q \equiv 0$. Consideramos transições dipolares com $|J - J'| \leq 1$,

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} J & 1 & J+1 \\ m_J & 0 & -m_J \end{pmatrix} &= \frac{(J+1)^2 - m_J^2}{(2J+1)(J+1)}, \\ \begin{pmatrix} J & 1 & J \\ m_J & 0 & -m_J \end{pmatrix} &= \frac{m_J^2}{J(J+1)}, \\ \begin{pmatrix} J & 1 & J-1 \\ m_J & 0 & -m_J \end{pmatrix} &= \frac{J^2 - m_J^2}{J(2J+1)}. \end{aligned} \quad (6.33)$$

Estados com os mesmos $|m_J|$ levam até o mesmo efeito quadrático de Stark

$$\Delta E \sim A + B|m_J|^2. \quad (6.34)$$

Os fatores A e B dependem do número quântico principal n e também de L, S, J . Além disso, dependem da distancia para todos os níveis contribuintes, por causa do denominador na equação de perturbação (6.29). Só os níveis com paridade diferente $(-1)^L$ contribuem. No 6.3.2.1 calculamos explicitamente o deslocamento de energia Stark para um átomo de hidrogênio sujeito à um campo elétrico. Vide 6.3.2.2.

6.2.2 Regras de seleção para emissão em certas direções

Transições dipolares elétricas são excitadas por perturbações do tipo Stark,

$$\hat{V}_{stark} = -e\mathbf{d} \cdot \mathcal{E}, \quad (6.35)$$

onde $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$ é o campo elétrico de uma onda oscilatória eletromagnética com a polarização \mathcal{E}_0 . Com $\mathbf{d} = ez\hat{e}_z$, para determinar quais transições dipolares são possíveis, devemos olhar para a matriz $\langle J'm'_J | \hat{z} | Jm_J \rangle$. Aplicando o teorema de Wigner-Eckart (6.31), já é possível determinar, entre quais números quânticos magnéticos m_J e m'_J transições podem ocorrer.

Podemos comparar as amplitudes das várias transições entre estados $|m_J\rangle$ e $|m'_J\rangle$ através dos coeficientes de Clebsch-Gordan (vide Exc. 6.3.2.3). Transições só são possíveis entre estados para os quais o coeficiente de Clebsch-Gordan correspondente não desaparece. Isso se chama **regra de seleção**. Olhando nas equações (6.33) achamos para transições dipolares as seguintes regras de seleção,

$$\begin{aligned} \Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{mas} \quad (J=0) \rightarrow (J=0) \quad \text{está proibido} \\ \Delta m_J = 0, \pm 1 \quad \text{mas} \quad (m_J=0) \rightarrow (m_J=0) \quad \text{está proibido quando} \quad \Delta J = 0. \end{aligned} \quad (6.36)$$

Além disso, veremos na Sec. ?? para o acoplamento $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$,

$$\Delta S = 0, \Delta L = 0, \pm 1 \quad \text{e para o elétron fazendo a transição} \quad \Delta l = \pm 1. \quad (6.37)$$

Em presença de um campo magnético forte (regime de Paschen-Back) quebrando o acoplamento $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ as regras de seleção são,

$$\Delta m_S = 0, \Delta m_L = 0, \pm 1. \quad (6.38)$$

Para acoplamento $\mathbf{j} \cdot \mathbf{j}$,

$$\Delta j = 0, \pm 1 \quad \text{para um elétron e} \quad \Delta j = 0 \quad \text{para todos os outros}. \quad (6.39)$$

Para todos transições dipolares a paridade deve mudar entre par e ímpar.¹

¹As taxas de transição entre os subníveis Zeeman são ponderadas pelos coeficientes de Clebsch-Gordan seguinte

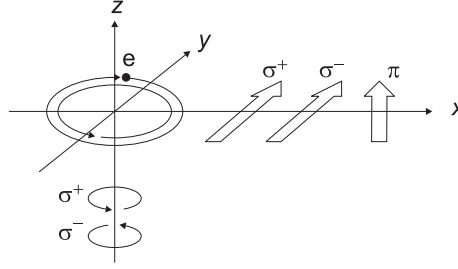


Figura 6.3: Descrição clássica do efeito Zeeman normal.

6.3 Exercícios

6.3.1 Interação com campos magnéticos

6.3.1.1 Ex: Efeito Zeeman com diferentes eixos de quantização

O efeito Zeeman pode ser descrito em várias maneiras dependendo da escolha do eixo de quantização. Considere um campo magnético $\mathbf{B} = B_x \mathbf{e}_x$ e calcule o hamiltoniano de interação $V(B) = -\vec{\mu}_J \cdot \mathbf{B}$

- escolhendo o eixo de quantização \mathbf{e}_x na direção do campo magnético,
- escolhendo o eixo de quantização \mathbf{e}_z perpendicular à direção do campo magnético.

6.3.1.2 Ex: Deslocamento Zeeman e eixos de quantização

Escolhendo o eixo de quantização fixo $\hat{\mathbf{e}}_z$ e um campo magnético \mathbf{B} em direção arbitrária calcule o hamiltoniano de interação Zeeman com um momento angular $J = 1$ e mostre, que o deslocamento de energia só depende do valor absoluto $|\mathbf{B}|$.

6.3.1.3 Ex: Efeito Zeeman e NMR

Considere o átomo de hidrogênio imerso num campo magnético uniforme, descrito pelo hamiltoniano $\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}$, sendo $\hat{H}^{(0)} = \hat{\mathbf{p}}^2/2m + V(r)$ e $\hat{H}^{(1)} = -(\mu_B/\hbar)\hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{B}$ desprezando o spin.²

- Dada a função inicial, $|\psi_m(0)\rangle = \cos \alpha |\phi_{000}\rangle + \sin \alpha |\phi_{210}\rangle$, obtenha a sua forma no tempo t .
- Calcule o valor médio $\langle \mathbf{D} \rangle_m(t) = \langle \Psi_m(t) | \mathbf{D} | \Psi_m(t) \rangle$ do operador dipolo elétrico do átomo $\mathbf{D} = q\mathbf{R}$.

o teorema de Wigner-Eckardt. As taxas de excitação sob a influencia de um campo de luz dependem também da orientação relativa da polarização do laser e do campo magnético. Para tomar em conta dessa dependência, decompomos o vetor de polarização numa base de coordenadas definidas por

$$\hat{\mathbf{e}}_3 = \frac{\mathbf{B}}{B}, \quad \hat{\mathbf{e}}_2 = \frac{\hat{\mathbf{e}}_3 \times \hat{\mathbf{g}}}{|\hat{\mathbf{e}}_3 \times \hat{\mathbf{g}}|}, \quad \hat{\mathbf{e}}_1 = \frac{\hat{\mathbf{e}}_2 \times \hat{\mathbf{e}}_3}{|\hat{\mathbf{e}}_2 \times \hat{\mathbf{e}}_3|}, \quad (6.40)$$

onde $\hat{\mathbf{g}}$ marca uma direção arbitrária, por exemplo da gravidade. A amplitude relativa das transições $\Delta m_J = 0$ está proporcional á projeção do vetor de polarização no eixo do campo magnético, $\zeta_\pi = (\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_3)^2$. Para estimar a amplitude das transições $\Delta m_J = \pm 1$, devemos projetar sobre as coordenadas

$$\hat{\mathbf{e}}_\pm = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\mathbf{e}}_1 \mp i\hat{\mathbf{e}}_2), \quad (6.41)$$

e obtemos $\zeta_{\sigma\pm} = (\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_\pm)^2$. Agora basta fixar um campo magnético, e escolher uma intensidade I e uma polarização (que pode ser elíptica) para o laser.

²Veja Cohen-Tannoudji, Complemento D.VII

c. Analise as frequências e polarizações da radiação emitida a partir da transição dos estados excitados $|\phi_{21m}\rangle$ para o estado fundamental.

6.3.1.4 Ex: Formula de Breit-Rabi

Derive a formula analítica de Breit-Rabi supondo $J = \frac{1}{2}$.

6.3.2 Interação com campos elétricos

6.3.2.1 Ex: Efeito Stark

Considere o átomo de hidrogênio imerso num campo elétrico uniforme \mathcal{E} aplicado ao longo da direção \mathbf{e}_z . O termo que corresponde a esta interação no hamiltoniano total é $H^{(1)} = -e\mathcal{E}z$. Para campos elétricos típicos, produzidos em laboratório, a condição $H^{(1)} \ll H_0$, que permite a aplicação da TPIT, é satisfeita. O efeito da perturbação $H^{(1)}$ denominado efeito Stark, é a remoção da degenerescência de alguns dos estados do átomo de hidrogênio. Calcule o efeito Stark para o estado $n = 2$ do átomo de hidrogênio.

6.3.2.2 Ex: Acoplamento de dois elétrons

Considere um sistema de dois elétrons.

- Mostre que o operador $(\hbar A/\hbar^2)\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2$ distingue os estados tripletos do singlete.
- Considere agora, que os elétrons sejam expostos à um campo magnético B aplicado na direção \mathbf{e}_z , de forma que adquiram as energias de interação com o campo $(\mu_B B/\hbar)(g_1\hat{s}_{1z} + g_2\hat{s}_{2z})$. Obtenha a matriz associada ao hamiltoniano total e demonstre que no regime $\hbar A \gg \mu_B B$, a representação que privilegia o momento total é mais adequada.
- Mostre que no regime $\hbar A \ll \mu_B B$, é conveniente a utilização da representação que privilegia as componentes do momento total.
- Trata o regime intermediário $\hbar A \simeq \mu_B B$.

6.3.2.3 Ex: Efeito Stark

Derive as Eqs. (6.33) à partir da formula dada na nota de rodapé da Seq. ??.

Capítulo 7

Sistemas de muitas partículas

7.1 Simetrização de bosons e fermions

A mecânica quântica deve ser formalizada de tal maneira, que não prevê resultados permitindo distinguir partículas idênticas. No entanto, matematicamente é necessário identificar uma partícula com uma função de onda; por exemplo, $\psi_a(x_1)$ seja a função de onda a da partícula 1 e $\psi_b(x_2)$ a função de onda b da partícula 2. Na ausência de interações, a função de onda total, $\Psi = \psi_a(x_1)\psi_b(x_2)$, resolve a equação de Schrödinger de duas partículas. Agora, trocando as coordenadas das partículas obtemos um estado diferente $\Psi' = \psi_a(x_2)\psi_b(x_1)$. Isso erradamente sugere que a função de onda de uma partícula joga o papel de uma "alma" atrás do conjunto de números quânticos caracterizando a partícula. Porque isso representa um problema, podemos ver no seguinte exemplo.

Consideramos um sistema de duas partículas sem spin não-interagindo num poço de potencial infinito. A função de onda total é

$$\Psi^{(1,2)} \equiv \psi_a(x_1)\psi_b(x_2) = C \cos \frac{n_a \pi x_1}{L} \cos \frac{n_b \pi x_2}{L} \quad (7.1)$$

com a energia

$$E_{a,b} = \frac{\pi^2 n_a^2}{2mL^2} + \frac{\pi^2 n_b^2}{2mL^2} . \quad (7.2)$$

¹ Para quantidades observáveis, como $P^{(1,2)} = |\Psi^{(1,2)}|^2$, precisamos garantir, $P^{(1,2)} = P^{(2,1)}$, isto é,

$$C^2 \cos^2 \frac{n_a \pi x_1}{L} \cos^2 \frac{n_b \pi x_2}{L} = C^2 \cos^2 \frac{n_a \pi x_2}{L} \cos^2 \frac{n_b \pi x_1}{L} , \quad (7.3)$$

mas isso não é válido para $x_1 \neq x_2$.

Precisamos construir a função de onda total de outra maneira. Utilizamos combinações lineares de $\Psi^{(1,2)}$,

$$\Psi^{S,A} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi^{(1,2)} \pm \Psi^{(2,1)}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(x_1)\psi_b(x_2) \pm \psi_a(x_2)\psi_b(x_1)] . \quad (7.4)$$

¹Quando $n_a = n_b$, temos

$$\Psi^{(2,1)} = \psi_a(x_2)\psi_b(x_1) = \Psi^{(1,2)} \quad \text{e} \quad E_{a,b} = E_{b,a} .$$

Também sabemos, que os estados são ortogonais, pois

$$\begin{aligned} \int \Psi^{*(1,2)} \Psi^{(2,1)} dx_1 dx_2 &= \int \psi_a^*(x_1)\psi_b^*(x_2)\psi_a(x_2)\psi_b(x_1) dx_1 dx_2 \\ &= \int \psi_a^*(x_1)\psi_b(x_1) dx_1 \int \psi_b^*(x_2)\psi_a(x_2) dx_2 = \delta_{n_a, n_b} . \end{aligned}$$

Essa *função de onda simetrizada* (ou anti-simetrizada) represente um truque para erradicar a "alma" das partículas. Pois, sob intercâmbio de partículas descrito pelo operador $\mathcal{P}_x \psi_a(x_1) \psi_b(x_2) \equiv \psi_a(x_2) \psi_b(x_1)$, as funções (anti-)simetrizadas se comportam como,

$$\mathcal{P}_x \Psi^{S,A} = \pm \Psi^{S,A} \quad \text{enquanto} \quad \mathcal{P}_x \Psi^{(1,2)} = \Psi^{(2,1)} \neq \mp \Psi^{(1,2)} . \quad (7.5)$$

A função (anti-)simetrizada resolve a equação de Schrödinger, também. Como $[\hat{H}, \mathcal{P}_x] = 0$, podemos dizer, que o sistema tem a *simetria de intercâmbio* ou *degenerescência de intercâmbio* das partículas. Observáveis como $\Psi^{*S,A} \Psi^{S,A}$ ficam conservadas,

$$\begin{aligned} |\Psi^{S,A}|^2 &= \frac{1}{2} [|\psi_a(x_1) \psi_b(x_2)|^2 + |\psi_a(x_2) \psi_b(x_1)|^2] \\ &\pm \frac{1}{2} [\psi_a^*(x_1) \psi_b^*(x_2) \psi_a(x_2) \psi_b(x_1) + \psi_a^*(x_2) \psi_b^*(x_1) \psi_a(x_1) \psi_b(x_2)] . \end{aligned} \quad (7.6)$$

Para $x_1 = x_2$, observamos,

$$|\Psi^{S,A}|^2 = |\psi_a(x) \psi_b(x)|^2 \pm |\psi_a(x) \psi_b(x)|^2 . \quad (7.7)$$

Isto é, para um sistema simétrico, a probabilidade de encontrar dois partículas no mesmo lugar é dobrada, enquanto para um sistema anti-simétrico, essa probabilidade é zero.

Wolfgang Pauli mostrou que o caracter (anti-)simétrico é relacionado ao spin das partículas. Partículas com *spin inteiro* chamado *bosons* devem ser simetrizadas. Partículas com *spin semi-inteiro* chamado *fermions* devem ser anti-simetrizadas. Elétrons são fermions. Por isso, num átomo, eles não podem ficar no mesmo estado (no mesmo lugar), mas devem se repartir em uma camada complicada de orbitais.

7.1.1 Simetrização da função de onda

Tratamos o Hamiltoniano sem o termo de interação (elétrons independentes) de forma que a função de onda é separável com $\Psi_{ab}^I = a(1)b(2)$. Se trocarmos os estados dos dois elétrons, o produto se torna $\Psi_{ab}^{II} = a(2)b(1)$. Os elétrons são indistinguíveis, logo, a probabilidade do átomo estar nos dois estados citados acima deve ser a mesma.

$$|\Psi_{ab}^I|^2 = |\Psi_{ab}^{II}|^2 \quad \rightarrow \quad \Psi_{ab}^I = e^{i\varphi} \Psi_{ab}^{II} . \quad (7.8)$$

Trocando os elétrons de estado novamente, devemos retornar para o estado inicial, e temos $\Psi_{ab}^I = e^{2i\varphi} \Psi_{ab}^I$ que tem soluções $\varphi = 0, \pi$. Assim:

$$\Psi_{ab}^I = \pm \Psi_{ab}^{II} . \quad (7.9)$$

Sendo a e b autofunções de um átomo hidrogenoide, a condição (7.9) deveria ser satisfeita para quaisquer autofunções. Mas isso não ocorre, portanto as funções Ψ_{ab}^I e Ψ_{ab}^{II} não representam corretamente os estados atômicos. Contudo, podemos construir funções de onda simétrica e antissimétrica de forma que elas não sejam modificadas pela troca de elétrons:

$$\Psi^{S,A} = a(1)b(2) \pm a(2)b(1) . \quad (7.10)$$

As probabilidades de estarem nesses estados fica:

$$|\Psi^{S,A}|^2 = |a(1)b(2)|^2 \pm |a(2)b(1)|^2 . \quad (7.11)$$

Se supormos os dois elétrons no mesmo orbital ($a = b$), temos que a probabilidade de encontrar o estado antissimétrico é nula.

7.1.1.1 Considerando o spin do elétron

Negligenciando, também, o termo de acoplamento $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$, a função de onda é separável com $\Psi = \Psi_{ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi(s, m_s)$, com χ a função de onda para o spin total $\hat{\mathbf{S}}$, a qual pode ser escrita na forma simétrica (estado de tripleto) ou antissimétrica (singlete).

$$\chi^S = \begin{cases} \chi(1, 1) = \uparrow\uparrow \\ \chi(1, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) \\ \chi(1, -1) = \downarrow\downarrow \end{cases} . \quad (7.12)$$

$$\chi^A = \chi(0, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow) . \quad (7.13)$$

Dessa forma:

$$\Psi_{Total} = \Psi^{S,A} \chi^{S,A} . \quad (7.14)$$

7.1.2 O princípio de Pauli

Dois elétrons com spins anti-paralelos podem ser separados em campos magnéticos inhomogêneos, mesmo se eles estão inicialmente no mesmo lugar. Portanto, eles são distinguíveis e a função de onda não precisa ser anti-simétrica. Mas si trocamos o spin junto com a posição, as partículas devem ser indistinguíveis. Isso deve ser tomado em conta na função de onda atribuindo uma coordenada dedicada ao spin, $\psi_a(x_1, s_1)$. O operador de intercâmbio deve, agora, ser generalizado,

$$\mathcal{P}_{x,s} \Psi^{(1,2)} = \mathcal{P}_{x,s} \psi_a(x_1, s_1) \psi_b(x_2, s_2) = \psi_a(x_2, s_2) \psi_b(x_1, s_1) = \Psi^{(2,1)} . \quad (7.15)$$

Supomos agora, que os elétrons não só não interagem entre eles, mas também não existe interação entre a posição e o spin de cada elétron. Isto é, vamos descartar o acoplamento $\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$.² Podemos então escrever a função total de onda de um elétron como *produto* de uma função espacial, $\psi(x)$, e uma função de spin, $\chi(s) = \alpha \uparrow + \beta \downarrow$, onde α e β são amplitudes de probabilidade de encontrar o elétron no estado de spin respetivo, tal que

$$\psi(x, s) = \psi(x) \chi(s) . \quad (7.16)$$

Para duas partículas, a função de spin total é,

$$X^{(1,2)} = \chi_a(s_1) \chi_b(s_2) . \quad (7.17)$$

A versão (anti-)simetrizada é

$$X^{S,A} = \frac{1}{\sqrt{2}}(X^{(1,2)} \pm X^{(2,1)}) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_a(s_1) \chi_b(s_2) \pm \chi_a(s_2) \chi_b(s_1)] . \quad (7.18)$$

Como só tem duas orientações para os spin, existem quatro possibilidades para distribuir os spins \uparrow e \downarrow para as funções $\chi_{a,b}(s_{1,2})$,

$$X^S = \begin{cases} \uparrow\uparrow & = \chi_{1,1} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) & = \chi_{1,0} \\ \downarrow\downarrow & = \chi_{1,-1} \end{cases} \quad \text{e} \quad X^A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow) = \chi_{0,0} \quad (7.19)$$

²Caso que tem acoplamento $\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$, a função de onda total não pode ser escrito como produto das funções espaciais e de spin, mas de qualquer jeito deve ser anti-simétrica.

Para a função de onda total, que deve ser anti-simétrica para elétrons, existem duas possibilidades,

$$\Theta^A = \begin{cases} \Psi^S X^A = \frac{1}{2} (\Psi^{(1,2)} + \Psi^{(2,1)}) (X^{(1,2)} - X^{(2,1)}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(x_1)\psi_b(x_2) + \psi_a(x_2)\psi_b(x_1)] \chi_{0,0} \\ \Psi^A X^S = \frac{1}{2} (\Psi^{(1,2)} - \Psi^{(2,1)}) (X^{(1,2)} + X^{(2,1)}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(x_1)\psi_b(x_2) - \psi_a(x_2)\psi_b(x_1)] \begin{cases} \chi_{1,1} \\ \chi_{1,0} \\ \chi_{1,-1} \end{cases} \end{cases} \quad (7.20)$$

Isto é, os dois elétrons podem estar num estado *triplete* com a função de onda de spin anti-simétrica, ou num estado *singlete* com a função de onda de spin simétrica ³

Como generalizar essas considerações para N elétrons? As funções de onda simetrizadas contem todas as permutações da etiqüete "alma", a função de onda (anti-)simetrizada é obtida á partir da *determinante de Slater*,

$$\Theta^A = \frac{1}{N!} \det \psi_{a_k}(x_n) = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \psi_{a_1}(x_1) & \cdots & \psi_{a_1}(x_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{a_N}(x_1) & \cdots & \psi_{a_N}(x_N) \end{vmatrix}. \quad (7.21)$$

Essa função satisfaz

$$\mathcal{P}_{x,s} \Theta^{A,(1,\dots,i,j,\dots,N)} = \Theta^{A,(1,\dots,j,i,\dots,N)}. \quad (7.22)$$

A determinante de Slater é zero, quando tem dois conjuntos de números quânticos idênticos, $a_i = a_j$. Por exemplo, para dois elétrons numa camada eletrônica, $\{n_i, l_i, m_i, s_i\} = \{n_j, l_j, m_j, s_j\}$. Isso é o *princípio forte de exclusão de Pauli*. Funções de onda simetrizadas se aplicam á bosons, funções de onda (anti-)simetrizada á fermions. O *princípio fraco de exclusão de Pauli* (em geral suficiente para considerações qualitativas) diz, que dois fermions não podem ocupar a mesma região no espaço. Isto é, a onda de Broglie deles interfere destrutivamente, como se o princípio de Pauli exercesse uma interação repulsiva sobre as partículas. O problema é uma consequência da dualidade onda-partícula. Quando dois partículas se encontram, é realmente a natureza de onda que governa o encontro.

Wofgang Pauli (1900-1958), baseado na observação do espectro do hélio e de outros átomos, postulou uma regra geral de simetria em 1925, chamado Princípio de Pauli:

A função de onda total de um sistema com mais de um elétron é sempre anti-simétrica com relação à troca de dois elétrons.

Isso implica que, para o átomo de hélio,

$$\Psi_{Total} = \Psi^S \chi^A \quad \text{ou} \quad \Psi^A \chi^S. \quad (7.23)$$

Se consideramos os elétrons no mesmo orbital, vimos que $|\Psi^A|^2$ é nulo, o que significa que a função de onda total possível é $\Psi^S \chi^A$. Ou seja, dois elétrons só ocupam o mesmo orbital com a função de onda de spin antissimétrica.

O princípio de Pauli pode ser expresso de forma mais geral se classificarmos as partículas elementares em férmions (spin semi-inteiro) e bósons (spin inteiro):

A função de onda total deve ser antissimétrica com respeito à troca de qualquer par de férmions idênticos e simétrica com respeito à troca de qualquer par de bósons idênticos.

³Na imagem acoplada, o spin total $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$ pode ter os valores seguintes $S = |s_1 - s_2|, \dots, s_1 + s_2 = 0, 1$. No caso $S = 0$ o número quântico magnético só pode ter um valor (singlete), $m_S = 0$. No caso $S = 1$ ele pode ter três valores $m_S = -1, 0, +1$ (triplete) (vide Exc. 6.3.2.2).

7.2 Exercícios

7.2.1 Simetrização de bosons e fermions

Capítulo 8

Átomos de múltiplos elétrons

8.1 Hélio

Em mecânica quântica, conseguimos resolver o hamiltoniano do átomo mais simples, o átomo de hidrogênio. Quando partimos para o átomo de Hélio, já não é mais possível uma solução analítica devido ao termo de repulsão entre os elétrons. O átomo de hélio possui um núcleo com carga $Ze = +2e$ e massa $m_{He} \approx 4m_H$.

Para tratar o átomo de *hélio* podemos, como primeiro chute, descrever o átomo com o modelo de Bohr, assumindo elétrons independentes,

$$E = E_1 + E_2 = (-13.6 \text{ eV})Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (8.1)$$

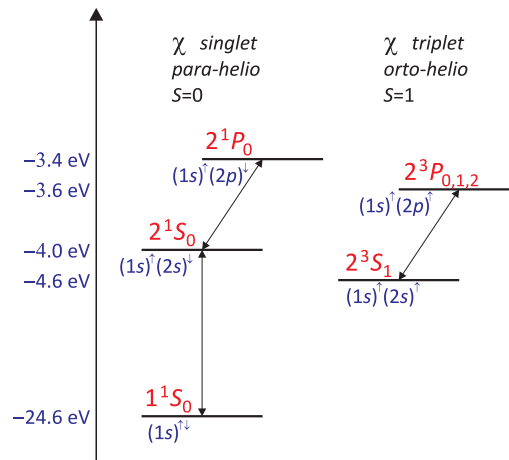


Figura 8.1: Níveis do hélio e transições permitidas de singlete e tripleto. Note que o estado $(1s)^{\uparrow\uparrow}$ não existe.

O estado fundamental reúne os dois elétrons no estado fundamental, isto é, $(1s)^2$. A energia de ionização medida para o primeiro elétron é 24.6 eV, para o segundo 54.4 eV. A energia menor do primeiro é devido à blindagem do núcleo pelo segundo. Portanto, a energia de ligação total dos dois elétrons é -79eV . Isso é consideravelmente menor do que a energia do estado fundamental, $E = -108.8 \text{ eV}$ previsto pelo modelo de Bohr. Vide Exc. 8.3.1.1.

Vamos agora investigar os estados excitados do hélio. Os primeiros vão ser aqueles onde somente um elétron está excitado, o outro ficando no estado fundamental, $(1s)^1(2s)^1$ e $(1s)^1(2p)^1$. A energia do elétron na camada $n = 2$ é menor do que previsto pelo modelo de Bohr com $Z = 2$

por causa da interação com o outro elétron. Também, os níveis $(2s)$ e $(2p)$ não são mais degenerados, porque o potencial eletrostático não é mais coulombiano (veja Fig. 8.1).

Como já vimos na discussão da estrutura fina, a energia do acoplamento $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ e $\propto Z^4$. Para hélio está desprezível, e podemos contar com um acoplamento direito dos dois spins. Como as órbitas dos elétrons são agora diferentes, podemos construir funções de onda totais simétricas ou anti-simétricas, é portanto, spin totais anti-paralelos ou paralelos. Quando os spins são paralelos ($S = 1$), a função de onda espacial é anti-simétrica, quando são anti-paralelos ($S = 0$), é simétrica. Da simetria da função de onda depende a energia da interação coulombiana intereletrônica, pois no estado simétrico a distância média dos elétrons é muito menor do que no estado anti-simétrico, onde a *função espacial total desaparece para distância zero*. Por consequência, a configuração $(1s)^1(2s)^1$ tem dois estados com $S = 0, 1$, com energia $E_{S=0} > E_{S=1}$. Da mesma forma, todas as configurações são desdobradas. A diferencia de energias (~ 1 eV) é considerável e bem superior á energia da interação fina ($\sim 10^{-4}$ eV). Isso explica, porque primeiro os dois spins se acoplam para um spin total, $\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 = \mathbf{S}$, antes ele acoplar-se com o momento angular orbital total, $\mathbf{S} + \mathbf{L} = \mathbf{J}$. Isso é o acoplamento $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$.

8.1.1 Transições de intercombinação

Transições entre estados singlete e tripleto são altamente proibidos, porque violam a regra de seleção do spin, $\Delta S = 0$. Além disso, transições entre os estados 1S_0 e 3S_1 são impossíveis, porque violam a regra de seleção do momento angular, $\Delta l = \pm 1$. Como o estado tripleto fundamental é metastável, a gente inicialmente achou que se tratava de uma forma diferente de hélio. Isso explique o nome histórico *orto-hélio* em contraste com o estado singlete chamado *para-hélio*.

Podemos agora entender esse fato. Enquanto a função de onda pode ser escrito como um produto, $\Theta = \Psi(x)\chi(s)$, o carácter de simetria é conservado para as duas funções separadamente. Os auto-valores dos operadores \mathcal{P}_x e \mathcal{P}_s são então números quânticos bons. Mas isso só vale, quando o acoplamento $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ é fraco. O operador elétrico dipolar de transição não age sobre o spin (o que impede o reacoplamento $S = 1 \leftrightarrow S = 0$ por radiação $E1$) e também não age sobre o carácter de simetria dos orbitais (o que impede transições $\Psi^S \leftrightarrow \Psi^A$).

Em princípio, isso vale para cada espécie de átomos com dois elétrons de valência. Más na realidade a influência do acoplamento $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ vai crescendo com Z , o que renda a interdição de intercombinação mais fraco.¹ Nesse caso, só o operador $\mathcal{P}_{x,s}$ dá bons auto-valores.

8.1.2 Energia de intercâmbio

A diferencia de energia dos dois estados $S = 0, 1$ se chama *energia de intercâmbio*. Ela sai de um cálculo de perturbação de primeira ordem. Por exemplo, para o estado $(1s)^1(2s)^1$ escrevemos as funções de onda

$$\Theta^{S,A} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{100}(\mathbf{r}_1)\psi_{200}(\mathbf{r}_2) \pm \psi_{100}(\mathbf{r}_2)\psi_{200}(\mathbf{r}_1)] \cdot \chi^{A,S}, \quad (8.2)$$

¹Isso é o caso do mercúrio, onde existe uma linha de intercombinação $6^3P \leftrightarrow 6^1S$ bem forte.

onde o signo (+) vale para $S = 0$ e o signo (−) para $S = 1$. As energias são,

$$\begin{aligned}\Delta E^{S,A} &= \frac{1}{2} \int dr_1^3 \int dr_2^3 \Theta^{*S,A} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Theta^{S,A} \\ &= \frac{1}{2} \int dr_1^3 \int dr_2^3 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} [|\psi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_{200}(\mathbf{r}_2)|^2 + |\psi_{100}(\mathbf{r}_2)|^2 |\psi_{200}(\mathbf{r}_1)|^2] \\ &\quad \pm \frac{1}{2} \int dr_1^3 \int dr_2^3 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} 2\psi_{100}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{200}^*(\mathbf{r}_2) \psi_{100}(\mathbf{r}_2) \psi_{200}(\mathbf{r}_1) .\end{aligned}\quad (8.3)$$

O primeiro integral é a energia de Coulomb entre os orbitais eletrônicos. O segundo integral corresponde às termos de interferência da simetrização e devem ser adicionados ou subtraídos em função do carácter de simetria.

É interessante notar, que o spin não entra diretamente no hamiltoniano do hélio, só através do carácter de simetria da função de onda espacial,

$$\hat{H}^{S,A} = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + V(r_1) + V(r_2) + V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \pm V_{exchange} . \quad (8.4)$$

A distribuição espacial dos dois elétrons dependem da função de onda $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ a qual é uma função das posições \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 dos dois elétrons. As distâncias entre o núcleo e os elétrons vale $r_1 = |\mathbf{r}_1|$ e $r_2 = |\mathbf{r}_2|$ e a distância entre os dois elétrons $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. O potencial coulombiano fica:

$$V(r_1, r_2) = \frac{-e}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right) . \quad (8.5)$$

Escrevemos, para o centro de massa, o operador $\frac{\hat{p}^2}{2\mu}$ na forma:

$$\frac{\hat{p}^2}{2\mu} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \quad , \quad \mu = \frac{m_e m_{He}}{m_e + m_{He}} , \quad (8.6)$$

com m_e a massa do elétron. Como $m_{He} \approx 7300m_e$, fazemos a aproximação $\mu \approx m_e = m$. A equação de Schrödinger independente do tempo fica:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V(r_1, r_2, r_{12}) \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) . \quad (8.7)$$

O potencial não é esfericamente simétrico, o termo r_{12} depende do ângulo entre \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 . Assim, a função de onda total não é separável em uma parte radial e outra angular, o que faz com que a Eq. (8.7) não possua solução analítica.

8.1.3 Energia do estado fundamental

Negligenciando o termo de repulsão eletrônica (que depende de r_{12}), podemos separar a função de onda total em:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \Psi_2(\mathbf{r}_2) , \quad (8.8)$$

e ficamos com duas equações de Schrödinger, sendo o Hamiltoniano igual ao caso de átomos hidrogenoides:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] \Psi_i(\mathbf{r}_i) = E_i \Psi_i(\mathbf{r}_i) , \quad (8.9)$$

com $i = 1, 2$ e $E = E_1 + E_2$. Para átomos hidrogenoides temos $E_n = -Z^2 E_0/n^2$, com $E_0 = 13.6$ eV. Com isso, temos a energia para o estado fundamental:

$$E_{He}(1s) = -2Z^2 E_0 = -108.8 \text{ eV} . \quad (8.10)$$

A energia experimental para se remover os dois elétrons de um átomo de He no estado fundamental é 78.983 eV. Ou seja, ao não considerarmos o termo de repulsão tivemos um erro em torno de 38%.

8.1.3.1 Perturbação de primeira ordem na energia

Tratando o termo de repulsão entre os elétrons como uma perturbação [2] e utilizando as auto-funções para átomos hidrogenoides $|n, \ell, m_\ell\rangle$, a função de onda total fica $|n_1, \ell_1, m_{\ell_1}; n_2, \ell_2, m_{\ell_2}\rangle$, temos como correção de primeira ordem para energia:

$$E^{(1)} = \langle n_1, \ell_1, m_{\ell_1}; n_2, \ell_2, m_{\ell_2} | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} | n_1, \ell_1, m_{\ell_1}; n_2, \ell_2, m_{\ell_2} \rangle = J . \quad (8.11)$$

O termo J é denominado **integral de Coulomb** e vale:

$$J = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int |\Psi_{n_1, \ell_1, m_{\ell_1}}(\vec{r}_1)|^2 \left(\frac{1}{r_{12}} \right) |\Psi_{n_2, \ell_2, m_{\ell_2}}(\vec{r}_2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 . \quad (8.12)$$

Essa integral é sempre positiva. O termo $|\Psi_{n_1, \ell_1, m_{\ell_1}}(\mathbf{r}_1)|^2 d\tau_1$ é a probabilidade de encontrar o elétron no elemento de volume $d\tau_1$ e, quando multiplicado por $-e$, dá a carga associada a essa região. Assim, o integrando é a energia potencial Coulombiana de interação das cargas desses dois elementos de volume e J é a contribuição total para energia potencial. Calculando a integral de Coulomb para o estado fundamental obtemos:

$$J = \frac{5Z}{4} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 2a_0} \right) = \frac{5Z}{4} E_0 , \quad (8.13)$$

com a_0 o raio de Bohr. J corresponde a 34 eV. Assim, a energia do estado fundamental fica $E_{He}(1s) = -108.8 + 34 = -74.8$ eV. Comparando com o valor experimental de -78.983 eV temos um erro em torno de 5.3%.

8.1.3.2 Blindagem da carga nuclear

Podemos fazer a aproximação em que consideramos que cada elétron se move em um potencial coulombiano, com relação ao núcleo, blindado pela distribuição de carga do outro elétron [7]. O potencial resultante será gerado por uma carga efetiva $Q = (Z - S)e$. A grandeza S ($0 \leq S \leq 1$) é chamada constante de blindagem.

Para o átomo de He, se considerarmos uma blindagem total ($S = 1$) e o estado fundamental ($n = 1$), o primeiro elétron sente uma carga nuclear total $Q = Ze$ enquanto o segundo sente uma carga nuclear efetiva $Q = (Z - S)e$. Trocamos Z por Q/e no termo da energia para átomos hidrogenoides ($E_n = -(Q/e)^2 E_0/n^2$) e a energia para o estado fundamental fica ($E = E_1 + E_2 = -4E_0 - E_0 = -5E_0 = -67.5$ eV). Comparando com o valor experimental de -78.983 eV temos um erro em torno de 15%. Para uma constante de blindagem em torno de $S = 0.656$ o valor experimental é reproduzido. Isso significa que a carga nuclear efetiva sentida pelo segundo elétron é blindada parcialmente pelo primeiro.

8.1.3.3 Método variacional para o estado fundamental do átomo de He

Tratando o Hamiltoniano do átomo de He com perturbação ($\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{h}^{(1)}$) [13], temos:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} | \Psi \rangle = \langle \Psi | E_n^{(0)} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}^{(1)} | \Psi \rangle = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} . \quad (8.14)$$

Se calcularmos a correção da energia para o *ground state* utilizando para função de onda total o produto das autofunções de átomos hidrogenoides ($\Psi = \Psi_1 \Psi_2$), obteremos o mesmo resultado da seção 8.1.3.1. Para melhorar o resultado, utilizamos o método variacional introduzindo um parâmetro ζ e tentamos a função de onda normalizada:

$$\Phi = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\zeta}{a_0} \right)^3 e^{-\zeta r_1/a_0} e^{-\zeta r_2/a_0} . \quad (8.15)$$

Em que usamos o produto de duas autofunções 1s de átomos hidrogenoides trocando o número atômico Z pelo parâmetro variacional ζ . Aqui, consideramos que cada elétron sentirá uma blindagem parcial devido ao outro elétron, com $Z - 1 < \zeta < Z$. Escrevendo o hamiltoniano para o átomo de hélio e somando e subtraindo termos com o parâmetro ζ temos:

$$\hat{H} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\zeta e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{\zeta e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right] + (\zeta - Z) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} + (\zeta - Z) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} . \quad (8.16)$$

O termo entre colchetes é a soma de dois hamiltonianos de átomos hidrogenoides com carga nuclear ζ . Assim, o termo entre colchetes aplicado na nossa função teste é uma equação de autovalor:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\zeta e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{\zeta e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right] \Phi = E^{(0)} \Phi , \quad (8.17)$$

tal que,

$$E^{(0)} = -2\zeta^2 E_0 . \quad (8.18)$$

Assim temos:

$$\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = -2\zeta^2 E_0 + (\zeta - Z) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \Phi | \frac{1}{r_1} | \Phi \rangle + (\zeta - Z) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \Phi | \frac{1}{r_2} | \Phi \rangle + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \Phi | \frac{1}{r_{12}} | \Phi \rangle . \quad (8.19)$$

Podemos escrever Φ na forma $\Phi = f_1 f_2$ com f_i funções normalizadas na forma:

$$f_i = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\zeta}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\zeta r_i/a_0} , \quad (8.20)$$

tal que, $\langle \Phi | \Phi \rangle = \langle f_1 | f_1 \rangle \langle f_2 | f_2 \rangle = 1$. Agora,

$$(\zeta - Z) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \Phi | \frac{1}{r_1} | \Phi \rangle = (\zeta - Z) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle f_1 | \frac{1}{r_1} | f_1 \rangle \langle f_2 | f_2 \rangle = (\zeta - Z) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle f_1 | \frac{1}{r_1} | f_1 \rangle , \quad (8.21)$$

ou,

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \Phi | \frac{1}{r_{12}} | \Phi \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle f_1, f_2 | \frac{1}{r_{12}} | f_1, f_2 \rangle . \quad (8.22)$$

O último termo acima tem a forma de uma integral de Coulomb e podemos utilizar a Eq. (8.13) trocando apenas Z por ζ . Calculando os termos restantes:

$$(\zeta - Z) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle f_1 | \frac{1}{r_1} | f_1 \rangle = (\zeta - Z) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\pi} \frac{\zeta^3}{a_0^3} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{e^{-2\zeta r_1/a_0}}{r_1} r_1^2 \sin \theta d\phi d\theta dr_1 = 2(\zeta - Z) \zeta E_0 . \quad (8.23)$$

Como a integral não muda com a nomenclatura do termo de integração, temos o mesmo resultado calculando para o ter com $1/r_2$. Assim:

$$\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = -2\zeta^2 E_0 + 4(\zeta - Z)\zeta E_0 + \frac{5\zeta}{4} E_0 . \quad (8.24)$$

Derivando e igualando a zero, $\frac{\partial \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\partial \zeta} = 0$, encontramos:

$$\zeta = \left(Z - \frac{5}{16} \right) . \quad (8.25)$$

Daí:

$$E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = -2E_0 \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 = -77.46 \text{ eV} . \quad (8.26)$$

O que dá um erro em torno 1.9% se comparado com o valor experimental de -78.983 eV .

8.1.4 Estados excitados

Considerado os dois elétrons ocupando orbitais diferentes, as funções de onda $\Psi_{n_1, \ell_1, m_{\ell_1}}(\mathbf{r}_1) \Psi_{n_2, \ell_2, m_{\ell_2}}(\mathbf{r}_2)$ ou $\Psi_{n_1, \ell_1, m_{\ell_1}}(\mathbf{r}_2) \Psi_{n_2, \ell_2, m_{\ell_2}}(\mathbf{r}_1)$, que denotaremos por $a(1)b(2)$ e $a(2)b(1)$, possuem mesma energia ($E_a + E_b$) se aplicarmos o hamiltoniano sem o termo de interação entre elétrons. Para calcularmos a correção na energia, utilizamos a TPID para estados degenerados. Temos que calcular o determinante secular $\det(\langle n, \nu | H^{(1)} | n, \mu \rangle - E_{n, \mu}^{(1)} \delta_{\mu, \nu})$. Os termos da matriz $H^{(1)}$ ficam:

$$\begin{aligned} H_{11}^{(1)} &= \langle a(1)b(2) | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} | a(1)b(2) \rangle \\ H_{22}^{(1)} &= \langle a(2)b(1) | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} | a(2)b(1) \rangle \\ H_{12}^{(1)} &= \langle a(1)b(2) | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} | a(2)b(1) \rangle = H_{21}^{(1)} . \end{aligned} \quad (8.27)$$

Os termos $H_{11}^{(1)}$ e $H_{22}^{(1)}$ são integrais de Coulomb e $H_{11}^{(1)} = H_{22}^{(1)} = J$. Já o termo $H_{12}^{(1)}$ é denominado *integral de troca* (K):

$$K = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle a(1)b(2) | \frac{1}{r_{12}} | a(2)b(1) \rangle . \quad (8.28)$$

Assim como J , K é positivo. O determinante fica:

$$\begin{vmatrix} J - E & K \\ K & J - E \end{vmatrix} = 0 , \quad (8.29)$$

dando,

$$E^{(1)} = J \pm K . \quad (8.30)$$

Ou seja, os estados que antes eram degenerados com energia $E = E_a + E_b$ são quebrados em dois estados com energias $E = E_a + E_b + J \pm K$. E as autofunções correspondentes são:

$$\Psi_{\pm}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [a(1)b(2) \pm b(1)a(2)] . \quad (8.31)$$

Esse resultado mostra que a repulsão entre os dois elétrons quebra a degenerescência (das funções separáveis em forma de produto ab) em estados com diferença de energia $2K$. Note que as autofunções estão simetrizadas, o que é abordado na seção seguinte.

8.1.5 O espectro do hélio

Até agora vimos que, se os elétrons estão no mesmo orbital, temos um termo para energia $E = 2E_a + J$ e, quando estão em orbitais diferentes, temos $E = E_a + E_b + J \pm K$, com separação entre níveis de $2K$.

Na prática, consideramos apenas a excitação de um elétron pois a energia para excitar os dois elétrons excede a energia de ionização do átomo de hélio. Para encontramos as regras de seleção para transição entre estados simétrico e assimétrico, calculamos o momento de dipolo da transição. Para um sistema de dois elétrons o momento de dipolo vale $-e\mathbf{r}_1 - e\mathbf{r}_2$, que é simétrico pela permutação de dois elétrons. O momento de dipolo para transição fica:

$$\mu_{\pm} = -e \int \Psi_{+}^{*}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)\Psi_{-}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)d\tau_1 d\tau_2 . \quad (8.32)$$

Se permutarmos os elétrons, a integral acima muda de sinal, mas a integral não pode depender da nomenclatura das variáveis de integração, portanto deve ser nula. Ou seja, não pode ocorrer a transição entre os estados simétrico e antissimétrico.

Considerando a função de onda do spin com o princípio da exclusão de Pauli, com $\Psi_{Total} = \Psi^S \chi^A$ ou $\Psi^A \chi^S$, temos que as transições só são permitidas entre estados de singlete ou entre estados de tripleto.

Nas primeiras observações do espectro do hélio, visto as diferenças do espectro de singlete e do espectro de tripleto, acreditava-se que se tratava de diferentes átomos. Porém, análises químicas mostraram que era o mesmo elemento. Passaram a acreditar que existiam dois tipos de átomos de hélio, os quais foram denominados para-hélio e orto-hélio, como ilustrado na Fig. 8.1.

8.2 Estrutura da camada eletrônica

Para calcular átomos com muitos elétrons, podemos assumir que, em primeira ordem de aproximação cada elétron se move independentemente dos outros, i.e. cada elétron se move dentro de um potencial eletrostático gerado pelo núcleo e os outros $Z - 1$ elétrons. Resolvemos a equação de Schrödinger para um estado produto de todas funções de onda dos elétrons. Em princípio, deveríamos usar funções de onda anti-simétricas, mas como primeira abordagem podemos só respeitar o princípio fraco de Pauli, isto é, atribuir um conjunto individual e único de números quânticos para cada elétron.

8.2.1 Modelo do gás de Fermi

Consideramos um poço de potencial infinito que nós enchamos gradualmente com elétrons. O princípio de Pauli nós permite colocar no máximo dois elétrons em cada orbital,

$$\Psi = \psi_{1,\uparrow}(x_1)\psi_{1,\downarrow}(x_2)\psi_{2,\uparrow}(x_3)\psi_{2,\downarrow}(x_4) \cdot \dots \quad (8.33)$$

Essa função de onda total satisfaz o princípio fraco de Pauli, mas obviamente não é anti-simétrica. A aproximação é boa, quando a interação entre os elétrons é desprezível. Caso contrário, precisamos considerar os termos de energia de troca.

Esse modelo, chamado *modelo do gás de Fermi*, é frequentemente utilizado para descrever o comportamento de elétrons que podem mover-se livremente dentro da banda de condutância de um metal. Seja N o número de elétrons colocado no potencial sucessivamente enchendo todos os orbitais de número quântico n baixo para o número máximo $n_{max} = N/2$, se cada orbital pode

aguentar dois elétrons com spins antiparalelos. Para um poço unidimensional de comprimento L , a energia máxima, chamada de *energia de Fermi* é,

$$E_F \propto \frac{N^2}{L^2} . \quad (8.34)$$

Para um poço três-dimensional de volume V ,

$$E_F \propto \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} . \quad (8.35)$$

8.2.2 Modelo de Thomas-Fermi

Mesmo se o potencial sentido pelos elétrons é bem diferente do poço três-dimensional, podemos aproximadamente nós imaginar que o átomo é subdividido em pequenos volumes, todos enchidos com elétrons seguinte o modelo de gás de Fermi. Disso podemos calcular a distribuição da carga eletrônica, tal que a energia local média é homogênea e a nuvem eletrônica em equilíbrio. A distribuição, em torno, serve para determinar a forma do potencial eletrostático que, quando subdividido em pequenos volumes cheios de elétrons produz a mesma distribuição de carga. Esse princípio se chama *auto-consistência*.

As funções de onda (distribuições espaciais dos elétrons) determinadas por esse método frequentemente servem como ponto inicial para o método de Hartree discutido embaixo. Uma das predições importantes do *modelo de Thomas-Fermi* é que o raio médio de um átomo depende da carga nuclear como $\bar{R} \propto Z^{-1/3}$.

O modelo de Thomas-Fermi permite entender a configuração eletrônica dos estados fundamentais e fornece a base para o sistema periódico dos elementos. Nesse modelo, os elétrons são tratados como partículas independentes, de um lado formando um potencial elétrico radial efetivo, do outro lado sendo sujeitos á esse potencial. Em vez de requer anti-simetria da função de onda, só é necessário garantir que todos os elétrons se distinguem em pelo menos um número quântico. As funções de átomos complexos são parecidos as funções do hidrogênio. Podemos utilizar os mesmos números quânticos n , l , m_l , e m_s para cada elétron. No entanto, o potencial radial efetivo depende muito da espécie e é bem diferente do potencial coulombiano. Portanto, a degenerescência em l é quebrada. Em geral, os elétrons com pequenos l são ligados mais fortemente, porque eles tem uma probabilidade maior de ser perto do núcleo, onde o potencial é mais profundo (ver Fig. 5.4). O mesmo argumento explique, porque elétrons com pequenos n são ligados mais fortemente. Essas observações podem ser verificadas convenientemente por uma comparação dos níveis de excitação do elétron de valência dos álcalis.

8.2.3 Método de Hartree-Fock

Para calcular átomos com muitos elétrons, podemos assumir que, em primeira ordem de aproximação cada elétron se move independentemente dos outros, i.e. cada elétron se move dentro de um potencial eletrostático gerado pelo núcleo e os outros $Z - 1$ elétrons. Resolvemos a equação de Schrödinger para um estado produto de todas funções de onda dos elétrons. Em princípio, deveríamos usar funções de onda anti-simétricas, mas como primeira abordagem podemos só respeitar o princípio fraco de Pauli, isto é, atribuir um conjunto individual e único de números quânticos para cada elétron.

8.2.3.1 Método de Hartree

Para calcular a maioria das propriedades de um átomo precisamos de potenciais mais realísticos. Os termos mais importantes são o potencial coulombiano entre o núcleo e os elétrons, $V_{ncl-ele}$, naturalmente sendo esférico, e os potenciais de interação entre os elétrons, $V_{ele-ele}$, que tentamos aproximar por um potencial esférico e tratar os desvios causados pela aproximação depois. Conhecendo o efeito da blindagem do núcleo pelas cargas eletrônicas, já sabemos as assíntotas

$$V_0 = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{para} \quad r \rightarrow 0 \quad \text{e} \quad V_0 = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{para} \quad r \rightarrow \infty. \quad (8.36)$$

Um potencial efetivo, V_0 , construído para satisfazer esses limites serve como primeiro chute para estabelecer e resolver numericamente a equação de Schrödinger para cada elétron independentemente,

$$\hat{H}_i = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_0 \right) \psi_i(\mathbf{r}_i) = e_i \psi_i(\mathbf{r}_i). \quad (8.37)$$

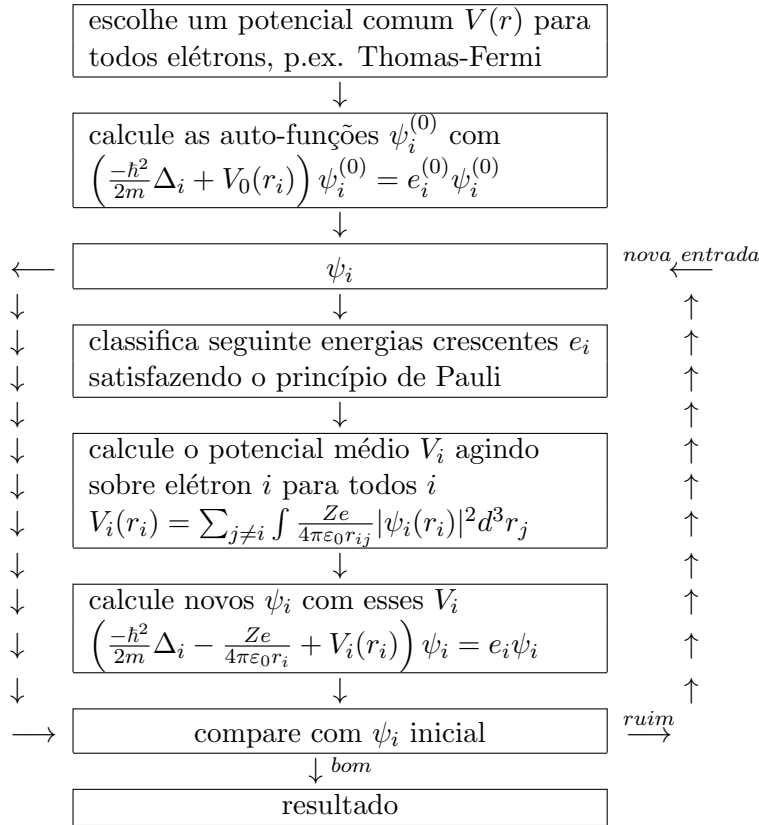
Com isso calculamos todas as energias e auto-funções (só as partes radiais interessam) minimizando a energia total e respeitando o princípio fraco de Pauli, isto é todos os estados são sucessivamente enchidos com elétrons. Para a função de onda total obtemos

$$\left(\sum_{i=1}^N \hat{H}_i \right) \Psi_N = E_N \Psi_N \quad \text{com} \quad \Psi_N = \psi_1 \dots \psi_N \quad \text{e} \quad E_N = \sum_{i=1}^N e_i. \quad (8.38)$$

Com as auto-funções calculamos as densidades de carga. Integramos o campo para obter um potencial que representa uma estimação melhorada para o campo eletrônico médio,

$$V_i \leftarrow -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{j \neq i} \int d^3r_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} |\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2. \quad (8.39)$$

Substituímos esse potencial na equação de Schrödinger, e começamos todo o processo de novo. Esse método auto-consistente se chama *método de Hartree*. Fock melhorou esses cálculos usando funções de onda anti-simétricas para os elétrons de valência. Esse método se chama *método de Hartree-Fock*. A ideia do método de Hartree está visualizada no seguinte diagrama,



8.2.4 Método de Hartree-Fock

Os primeiros trabalhos sobre como tratar muitos elétrons na teoria quântica que estava nascendo datam da década de 20, quando Llewellyn Thomas e Enrico Fermi em 1927 publicaram considerações estatísticas (o que impõe que o sistema seja muito grande) que poderiam ser utilizadas para aproximar a distribuição de elétrons em um átomo. Thomas afirma em seu trabalho de 1927:

Electrons are distributed uniformly in the six-dimensional phase space for the motion of an electron at the rate of two for each h^3 of volume

e ainda que existe um campo de potencial que:

[...] is itself determined by the nuclear charge and this distribution of electrons.

O modelo de Thomas-Fermi é baseado nessas duas suposições, o que permite calcular uma aproximação para um gás de férmions se movendo sobre um campo externo (neste caso gerado pelos núcleos). Nesse modelo, o principal objetivo é providenciar uma forma de calcular o potencial efetivo e a densidade eletrônica, ou seja, a abordagem utilizada por Thomas-Fermi é baseada apenas na densidade eletrônica, onde o problema de calcular as funções de ondas dos elétrons é substituída pelo cálculo da densidade.

A teoria de Thomas-Fermi foi útil para descrever *qualitativamente* propriedades como energia dos átomos, porém não descreve razoavelmente propriedades que dependem dos elétrons de valência, como por exemplo ligações químicas, estabilidade de moléculas, entre outras. O procedimento de Thomas-Fermi motivou Walter-Kohn ao desenvolvimento da *teoria do funcional da densidade* (*Density Functional Theory*) na década de 60 e é utilizada até hoje para deduções de

funcionais, como por exemplo o *Local Density Approximation* (LDA), utilizadas em teorias mais elaboradas como DFT, entre outras.

Ainda em 1927, um ano após Schrödinger ter publicado sua famosa equação, Douglas Hartree propôs uma outra maneira de tratar átomos envolvendo muitos elétrons. Hartree propôs utilizar o método variacional para o Hamiltoniano de muitos elétrons usando como função "teste" o produto das funções de onda de cada elétron individualmente (orbitais), o que ficou conhecido como *aproximação de Hartree* (ou produto de Hartree):

$$|\psi\rangle = |\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\phi_3(\mathbf{r}_3)\dots\phi_N(\mathbf{r}_N)\rangle . \quad (8.40)$$

Utilizando essa aproximação e o método variacional Hartree encontra uma equação (similar a de Schrödinger) para um único elétron mas que continha em sua formulação (ao menos em parte) a interação de todos os demais elétrons, que ficou conhecida como *equação de Hartree*. Para essa equação Hartree propôs uma solução através de um método autoconsistente. Porém, o método de Hartree não conseguia prever sequer as energias de ligações químicas entre os átomos.

Alguns anos mais tarde, com o advento da teoria Quântica, descobriu-se que as funções de onda dos férmions possuíam um caráter antissimétrico, o que não havia sido levado em conta por Hartree em sua aproximação. Por isso suas ideias foram reformuladas para se considerar o caráter antissimétrico dos elétrons. Esse novo método de tratar o problema de muitos corpos ficou conhecido como método de Hartree-Fock, sendo desenvolvido por Slater, Fock entre outros.

Vamos descrever o método de Hartree-Fock, onde iremos considerar a antissimetrização da função de onda, porém em um primeiro momento, não iremos considerar o spin do elétron, porém a sua formulação é análoga.

Em um problema envolvendo muitos núcleos e elétrons, a aproximação Born-Oppenheimer é geralmente utilizada para separar a função de onda nuclear da função de onda eletrônica, onde essa última passa a depender apenas parametricamente das posições atômicas. Utilizando essa aproximação, podemos nos preocupar em resolver a equação de Schrodinger apenas para a parte eletrônica do Hamiltoniano, que em unidades atômicas, é dado por

$$\hat{h} = \sum_i^N \hat{h}_1(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \hat{h}_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (8.41)$$

sendo

$$\hat{h}_1(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_k \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i|} \quad , \quad \hat{h}_2 = \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} . \quad (8.42)$$

Em 1929, J. Slater publicou uma maneira de construir uma função de onda antissimétrica a partir dos orbitais eletrônicos, que hoje é conhecido como determinante de Slater. A principal característica de uma função antissimétrica é a mudança do sinal quando se troca a posição de duas partículas (lembre-se que na teoria Quântica as partículas são indistinguíveis). Por isso se dois elétrons ocupam o mesmo estado, a função de onda de um dos elétrons é a mesma porém com uma posição trocada, o que faz uma troca de sinal. Ao sobrepor as funções de ondas de cada um dos dois elétrons elas se anulam. Esse resultado é consequência direta do princípio de exclusão de Pauli.

Considerando a aproximação de Hartree, em que a função de onda de N elétrons é o produto de cada um dos orbitais de cada elétron, a maneira de antissimetrizar a função de onda é utilizar

o determinante de Slater que é definido como:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \phi_2(\mathbf{r}_N) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (8.43)$$

O determinante de Slater possui $N!$ elementos, portanto, uma maneira de representarmos esse determinante na forma de uma somatória é,

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} |\phi_{1i}(\mathbf{r}_{1i}) \phi_{2i}(\mathbf{r}_{2i}) \phi_{3i}(\mathbf{r}_{3i}) \dots \phi_{Ni}(\mathbf{r}_{Ni})\rangle, \quad (8.44)$$

sendo $\sqrt{N!}$ a constante de normalização.

Observe que o determinante de Slater é uma aproximação para a função de onda de muitos elétrons, pois *considera os orbitais como independentes* ao fazer o produto entre os diferentes orbitais e depois antissimetrizar a função de onda total. Essa aproximação é conhecida como *Aproximação de Hartree-Fock*.

Para entendermos melhor as consequências dessa aproximação, vamos considerar dois orbitais que serão ocupados por dois elétrons [vide Fig. 8.4(a)]. Vamos assumir que um dos elétrons está ocupando um certo orbital e que conhecemos a sua posição (b). O outro elétron, intuitivamente pelo princípio de Pauli, irá evitar o orbital já ocupado pelo primeiro elétron ocupando o segundo orbital, porém esses orbitais já não são mais idênticos, pois a interação entre os elétrons altera sua forma (c). O que a aproximação de Hartree-Fock supõe é que os elétrons serem independentes, essa deformação dos orbitais são desprezadas, sendo os orbitais os mesmos do caso (a) porém ocupados com elétrons. Apesar da aproximação considerar os elétrons como independentes, ela possui a maior parte da descrição do problema físico.

8.2.4.1 Valor esperado da energia na aproximação de Hartree-Fock

Se observarmos o Hamiltoniano de muitos elétrons (8.41), os seus termos podem ser divididos em dois tipos: um operador que depende apenas do elétrons (\hat{h}_1) e outro operador que depende de dois elétrons (\hat{h}_2). Vamos tratar de modo genérico os dois operadores que iremos denominar de operador de um elétron (\hat{A}) e de dois elétrons (\hat{B}).

Vamos tratar inicialmente o operador de um elétron. O operador \hat{A} pode ser escrito em termo dos elementos de matriz,

$$\hat{A} = \sum_n \hat{a}_n, \quad (8.45)$$

sendo que o operador \hat{a}_n atua apenas no n -ésimo elétron. Portanto, o valor esperado para esse operador pode ser calculado como:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle &= \frac{1}{N!} \left\langle \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} \phi_{1i}(\mathbf{r}_{1i}) \phi_{2i}(\mathbf{r}_{2i}) \dots \phi_{Ni}(\mathbf{r}_{Ni}) \right| \sum_N \hat{a}_n \left| \sum_{j=1}^{N!} (-1)^{p_j} \phi_{1j}(\mathbf{r}_{1j}) \phi_{2j}(\mathbf{r}_{2j}) \dots \phi_{Nj}(\mathbf{r}_{Nj}) \right\rangle \\ &= \frac{1}{N!} \sum_N \left\langle \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} \phi_{1i}(\mathbf{r}_{1i}) \phi_{2i}(\mathbf{r}_{2i}) \dots \phi_{Ni}(\mathbf{r}_{Ni}) \right| \hat{a}_n \left| \sum_{j=1}^{N!} (-1)^{p_j} \phi_{1j}(\mathbf{r}_{1j}) \phi_{2j}(\mathbf{r}_{2j}) \dots \phi_{Nj}(\mathbf{r}_{Nj}) \right\rangle. \end{aligned} \quad (8.46)$$

Como os orbitais são ortonormais, $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$, e operador \hat{a}_n só atua na n -ésima função de onda, podemos expandir os termos da somatória como

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{N!} \sum_N \sum_{i=1}^{N!} \sum_{j=1}^{N!} (-1)^{p_i+p_j} \langle \phi_{jn} | \hat{a}_N | \phi_{in} \rangle \langle \phi_{j1} | \phi_{i1} \rangle \langle \phi_{j1} | \phi_{i1} \rangle \dots \langle \phi_{jN} | \phi_{iN} \rangle \\ &= \frac{1}{N!} \sum_N \sum_{i=1}^{N!} \sum_{j=1}^{N!} (-1)^{p_i+p_j} \langle \phi_{jn} | \hat{a}_N | \phi_{in} \rangle \delta_{j1i1} \delta_{j2i2} \delta_{j3i3} \dots \delta_{jNiN} , \end{aligned} \quad (8.47)$$

portanto, temos que $i = j$, o que elimina uma das somatórias e o fator (-1) passa a ser sempre positivo pois $p_i = p_j$. Portanto temos

$$\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \frac{1}{N!} \sum_N \sum_{i=1}^{N!} \langle \phi_{in} | \hat{a}_N | \phi_{in} \rangle . \quad (8.48)$$

Observe que os termos da somatória em n são sempre iguais, o que implica que podemos trocar a somatória por um fator N ,

$$\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \frac{1}{N!} N \sum_{i=1}^{N!} \langle \phi_{in} | \hat{a}_N | \phi_{in} \rangle . \quad (8.49)$$

Portanto, dado um certo índice in , todos os outros elementos $(i_1, i_2, \dots, i_{n-1}, i_{n+1}, \dots, i_N)$ podem ser escolhidos livremente e contribuem igualmente para os elementos da matriz, o que permite trocar a somatória em i por uma em in se multiplicarmos pelo número de combinações desses elementos, que será $(N-1)!$,

$$\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \frac{1}{N!} N(N-1)! \sum_{in=1}^{N!} \langle \phi_{in} | \hat{a}_N | \phi_{in} \rangle , \quad (8.50)$$

trocando o índice para i obtemos que o valor esperado para o operador de um elétron

$$\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \sum_{in=1}^{N!} \langle \phi_{in} | \hat{a}_N | \phi_{in} \rangle . \quad (8.51)$$

Ou seja, o valor esperado para o operador é a soma das contribuições de cada orbital. Isso faz sentido já que inserimos um elétron em cada orbital e impusemos que a função de onda seja antissimétrica. Vamos agora calcular o valor esperado para o operador de dois elétrons.

O operador de dois elétrons pode ser expandido como

$$\hat{B} = \frac{1}{2} \sum_{m \neq n}^N b_{mn} \quad (8.52)$$

sendo que o operador b_{mn} atua apenas nos elétrons m e n . Logo o valor esperado para o operador,

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{B} | \psi \rangle &= \frac{1}{N!} \left\langle \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} \phi_{1i}(\mathbf{r}_{1i}) \phi_{2i}(\mathbf{r}_{2i}) \dots \phi_{Ni}(\mathbf{r}_{Ni}) \right| \frac{1}{2} \sum_{m \neq n}^N b_{mn} \left| \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} \phi_{1i}(\mathbf{r}_{1i}) \phi_{2i}(\mathbf{r}_{2i}) \dots \phi_{Ni}(\mathbf{r}_{Ni}) \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{m \neq n}^N \frac{1}{N!} \left\langle \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} \phi_{1i}(\mathbf{r}_{1i}) \phi_{2i}(\mathbf{r}_{2i}) \dots \phi_{Ni}(\mathbf{r}_{Ni}) \right| b_{mn} \left| \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} \phi_{1i}(\mathbf{r}_{1i}) \phi_{2i}(\mathbf{r}_{2i}) \dots \phi_{Ni}(\mathbf{r}_{Ni}) \right\rangle . \end{aligned} \quad (8.53)$$

Como \hat{b}_{mn} só atua nos orbitais m e n temos

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{N!} \frac{1}{2} \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{N!} \sum_{j=1}^{N!} (-1)^{p_i+p_j} \langle \phi_{im} \phi_{in} | \hat{b}_{mn} | \phi_{jm} \phi_{jn} \rangle \langle \phi_{j1} | \phi_{i1} \rangle \langle \phi_{j1} | \phi_{i1} \rangle \dots \langle \phi_{jN} | \phi_{iN} \rangle \quad (8.54) \\ &= \frac{1}{N!} \frac{1}{2} \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{N!} \sum_{j=1}^{N!} (-1)^{p_i+p_j} \langle \phi_{im} \phi_{in} | \hat{b}_{mn} | \phi_{jm} \phi_{jn} \rangle \delta_{i1j1} \delta_{i2j2} \dots \delta_{iNjN} . \end{aligned}$$

Portanto, todos os componentes ik devem ser iguais aos componentes jk exceto para m e n (onde o operador está atuando). Então temos duas possibilidades para p_i e p_j :

- $(jn, jm) = (in, im)$ então $p_i = p_j$
- $(jn, jm) = (im, in)$ então $p_i = p_j \pm 1$

A somatória é eliminada pelos deltas restando apenas os termos que dependem de m e n , respeitando as possibilidades de p_i e p_j

$$= \frac{1}{N!} \frac{1}{2} \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{N!} \left[\langle \phi_{im}(\mathbf{r}_m) \phi_{in}(\mathbf{r}_N) | \hat{b}_{mn} | \phi_{jm}(\mathbf{r}_m) \phi_{jn}(\mathbf{r}_N) \rangle - \langle \phi_{in}(\mathbf{r}_m) \phi_{im}(\mathbf{r}_N) | \hat{b}_{mn} | \phi_{jm}(\mathbf{r}_m) \phi_{jn}(\mathbf{r}_N) \rangle \right] . \quad (8.55)$$

Observe que existe uma troca de posições no ultimo termo. Como os elétrons são individuais e indistinguíveis, todos os elétrons possuem a mesma contribuição. Similar ao que ocorreu no caso do operador de um elétron, podemos substituir a somatória de $N!$ em termos pela análise combinatória dos pares (m, n) , ou seja, obtemos um fator $N(N-1)!$.

Podemos trocar a somatória sobre os (m, n) para uma somatória de (im, in) pois todos os termos são iguais em pares. Com isso obtemos também um fator $(N-2)!$. Obtemos portanto,

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{N!} N(N-1)!(N-2)! \frac{1}{2} \sum_{im \neq in} \left[\langle \phi_{im}(\mathbf{r}_m) \phi_{in}(\mathbf{r}_n) | \hat{b}_{mn} | \phi_{jm}(\mathbf{r}_m) \phi_{jn}(\mathbf{r}_n) \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle \phi_{in}(\mathbf{r}_m) \phi_{im}(\mathbf{r}_n) | \hat{b}_{mn} | \phi_{jm}(\mathbf{r}_m) \phi_{jn}(\mathbf{r}_n) \rangle \right] , \quad (8.56) \end{aligned}$$

trocando os índices $im \rightarrow i, in \rightarrow j$,

$$= \frac{1}{N!} N(N-1)!(N-2)! \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left[\langle \phi_i(\mathbf{r}_i) \phi_j(\mathbf{r}_j) | \hat{b}_{mn} | \phi_i(\mathbf{r}_i) \phi_j(\mathbf{r}_j) \rangle - \langle \phi_j(\mathbf{r}_i) \phi_i(\mathbf{r}_j) | \hat{b}_{mn} | \phi_j(\mathbf{r}_j) \phi_i(\mathbf{r}_i) \rangle \right] , \quad (8.57)$$

se $i = j$ temos que o termo da somatória se anula, o que nos permite relaxar a condição que $i \neq j$. Portanto o valor esperado para o operador de dois elétrons é dado por

$$\langle \psi | \hat{B} | \psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[\langle \phi_i(\mathbf{r}_i) \phi_j(\mathbf{r}_j) | \hat{b}_{mn} | \phi_i(\mathbf{r}_i) \phi_j(\mathbf{r}_j) \rangle - \langle \phi_j(\mathbf{r}_i) \phi_i(\mathbf{r}_j) | \hat{b}_{mn} | \phi_j(\mathbf{r}_j) \phi_i(\mathbf{r}_i) \rangle \right] , \quad (8.58)$$

similar ao que ocorreu no caso do operador de um elétron, a soma é feita sobre todos os pares de orbitais.

Sabendo como atuam os operadores de um e dois elétrons, podemos calcular o valores esperado para a energia na aproximação de Hartree-Fock. Utilizando as equações (8.51) e (8.58) obtemos o valor esperado para o Hamiltoniano (8.41)

$$\langle \psi | \hat{h} | \psi \rangle = \sum_i^N \langle \phi_i | \hat{h}_1 | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \left[\langle \phi_i \phi_j | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_j \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_j \rangle \right] , \quad (8.59)$$

essa é a energia total se conhecemos exatamente os orbitais, porém não são conhecidos.

8.2.4.2 Aplicação do método variacional aos operadores de um e dois elétrons

Uma maneira de estimar a energia no estado fundamental (que pode ser expandida para os estados excitados) é utilizar o método variacional e esse procedimento é similar ao realizado por Hartree. O método variacional consiste em supor uma variação qualquer na função de onda,

$$\phi_k \rightarrow \phi_k + \delta\phi_k, \quad (8.60)$$

de modo que,

$$\delta\langle\hat{h}\rangle = 0. \quad (8.61)$$

Para facilitar o entendimento, vamos aplicar o método variacional inicialmente aos operadores de um e dois elétrons. Para o caso de um elétron, vamos calcular a variação da equação (8.51),

$$\delta\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \sum_i^N \langle(\phi_i + \delta\phi_i)|\hat{a}|(\phi_i + \delta\phi_i)\rangle - \sum_i^N \langle\phi_i|\hat{a}|\phi_i\rangle \quad (8.62)$$

expandindo as somatórias obtemos

$$\begin{aligned} &= [\langle\phi_1|\hat{a}|\phi_1\rangle + \langle\phi_2|\hat{a}|\phi_2\rangle + \dots + \langle\phi_{k-1}|\hat{a}|\phi_{k-1}\rangle + \langle(\phi_k + \delta\phi_k)|\hat{a}|(\phi_k + \delta\phi_k)\rangle + \langle\phi_{k+1}|\hat{a}|\phi_{k+1}\rangle + \dots + \langle\phi_N|\hat{a}|\phi_N\rangle] \\ &\quad - [\langle\phi_1|\hat{a}|\phi_1\rangle + \langle\phi_2|\hat{a}|\phi_2\rangle + \dots + \langle\phi_N|\hat{a}|\phi_N\rangle]. \end{aligned} \quad (8.63)$$

Podemos cancelar vários termos, obtendo uma forma mais simples para a variação do valor esperado do operador

$$\delta\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \langle(\phi_k + \delta\phi_k)|\hat{a}|(\phi_k + \delta\phi_k)\rangle - \langle\phi_k|\hat{a}|\phi_k\rangle. \quad (8.64)$$

Vamos desprezar termo de segunda ordem de aproximação $\langle\delta\phi_k|\hat{a}|\delta\phi_k\rangle$ (consideramos apenas primeira ordem). Portanto, expandindo a equação (8.64), é possível cancelar alguns termos obtendo a variação do valor esperado como

$$\delta\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \langle\phi_k|\hat{a}|\delta\phi_k\rangle + \langle\delta\phi_k|\hat{a}|\phi_k\rangle. \quad (8.65)$$

Para o caso do operador de dois elétrons, vamos calcular a variação do valor esperado para a equação (8.58),

$$\delta\langle\psi|\hat{B}|\psi\rangle = \delta \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N [\langle\phi_i\phi_j|\hat{b}|\phi_i\phi_j\rangle - \langle\phi_j\phi_i|\hat{b}|\phi_i\phi_j\rangle] \right\}. \quad (8.66)$$

expandindo,

$$\begin{aligned} \delta\langle\psi|\hat{B}|\psi\rangle &= \frac{1}{2} \sum_i^N [\langle\phi_i(\phi_k + \delta\phi_k)|\hat{b}|\phi_i(\phi_k + \delta\phi_k)\rangle - \langle(\phi_k + \delta\phi_k)\phi_i|\hat{b}|\phi_i(\phi_k + \delta\phi_k)\rangle] \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_j^N [\langle(\phi_k + \delta\phi_k)\phi_j|\hat{b}|(\phi_k + \delta\phi_k)\phi_j\rangle - \langle\phi_j(\phi_k + \delta\phi_k)|\hat{b}|(\phi_k + \delta\phi_k)\phi_j\rangle] \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_i^N [\langle\phi_i\phi_k|\hat{b}|\phi_i\phi_k\rangle - \langle\phi_k\phi_i|\hat{b}|\phi_i\phi_k\rangle] - \frac{1}{2} \sum_j^N [\langle\phi_k\phi_j|\hat{b}|\phi_k\phi_j\rangle - \langle\phi_j\phi_k|\hat{b}|\phi_k\phi_j\rangle]. \end{aligned} \quad (8.67)$$

Observe que parte dos termos se cancelam. Aqui fazemos a mesma aproximação considerada no caso de operadores de um elétron, considerando apenas termos em primeira ordem de perturbação. Obtemos portanto,

$$\begin{aligned} \delta\langle\psi|\hat{B}|\psi\rangle &= \frac{1}{2} \sum_i^N \left[\langle\phi_i\delta\phi_k|\hat{b}|\phi_i\phi_k\rangle + \langle\phi_i\phi_k|\hat{b}|\phi_i\delta\phi_k\rangle - \langle\delta\phi_k\phi_i|\hat{b}|\phi_i\phi_k\rangle - \langle\phi_k\phi_i|\hat{b}|\phi_i\delta\phi_k\rangle \right] \\ &+ \frac{1}{2} \sum_j^N \left[\langle\phi_j\delta\phi_k|\hat{b}|\phi_j\phi_k\rangle + \langle\phi_j\phi_k|\hat{b}|\phi_j\delta\phi_k\rangle - \langle\delta\phi_k\phi_j|\hat{b}|\phi_j\phi_k\rangle - \langle\phi_k\phi_j|\hat{b}|\phi_j\delta\phi_k\rangle \right] . \end{aligned} \quad (8.68)$$

Uma propriedade do operador de dois elétrons é que podemos mudar a ordem do par do ket, desde que alteramos também no bra, ou seja,

$$\langle f_1 f_2 | \hat{b} | f_3 f_4 \rangle = \langle f_2 f_1 | \hat{b} | f_4 f_3 \rangle , \quad (8.69)$$

essa demonstração fica a cargo do leitor. Usando esta propriedade podemos simplificar a equação (8.68), de modo que os somatórios em i e j agora são iguais. Portanto, obtemos a variação esperada para o operador de dois elétrons,

$$\delta\langle\psi|\hat{B}|\psi\rangle = \frac{1}{2} \sum_i^N \left[\langle\phi_i\delta\phi_k|\hat{b}|\phi_i\phi_k\rangle + \langle\phi_i\phi_k|\hat{b}|\phi_i\delta\phi_k\rangle - \langle\delta\phi_k\phi_i|\hat{b}|\phi_i\phi_k\rangle - \langle\phi_k\phi_i|\hat{b}|\phi_i\delta\phi_k\rangle \right] . \quad (8.70)$$

8.2.4.3 Operador de Hartree-Fock

Definido o a variação do valor esperado nos operadores de um e dois elétrons, podemos utilizar esses resultados para obter o valor esperado da energia para o estado fundamental. Para isso vamos utilizar a técnica dos multiplicadores de Lagrange. Vamos definir uma função F de modo que

$$F = \langle\psi|\hat{h}|\psi\rangle - \sum_{ij} \lambda_{ij} [\langle\phi_i|\phi_j\rangle - \delta_{ij}] , \quad (8.71)$$

ou seja,

$$F = \sum_i \langle\psi|\hat{h}_1|\psi\rangle + \sum_{i \neq j} \langle\psi|\hat{h}_2|\psi\rangle - \sum_{ij} \lambda_{ij} [\langle\phi_i|\phi_j\rangle - \delta_{ij}] , \quad (8.72)$$

no caso de multiplicadores de Lagrange, temos a condição de minimização

$$\delta F = 0 . \quad (8.73)$$

Usando os resultados (8.65) e (8.70) temos que,

$$\begin{aligned} \delta F &= \langle\delta\phi_k|\hat{h}_1|\phi_k\rangle + \langle\phi_k|\hat{h}_1|\delta\phi_k\rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_j^N \left[\langle\phi_j\delta\phi_k|\hat{h}_2|\phi_j\phi_k\rangle + \langle\phi_j\phi_k|\hat{h}_2|\phi_j\delta\phi_k\rangle - \langle\delta\phi_k\phi_j|\hat{h}_2|\phi_j\phi_k\rangle - \langle\phi_k\phi_j|\hat{h}_2|\phi_j\delta\phi_k\rangle \right] \\ &- \sum_i \lambda_i [\langle\phi_i|\hat{h}_2|\phi_k\rangle - \langle\phi_k|\hat{h}_2|\phi_i\rangle] , \end{aligned} \quad (8.74)$$

como a condição de minimização deve ser válida para qualquer valor de $\delta\phi_k$, isso implica

$$\int f(x) \delta f(x) dx + \int f_2(x) \delta f^*(x) dx = 0 , \quad (8.75)$$

como $\delta f(x)$ e $\delta f^*(x)$ são quaisquer, a única maneira de manter a igualdade é que

$$f_1 = f_2 = 0 . \quad (8.76)$$

O que permite simplificar a equação (8.74). Explicitando as integrais e as dependências com as coordenadas dos orbitais

$$\begin{aligned} \delta F = & \int \delta \phi_k(\mathbf{r}_1) \hat{h}_1 \phi^*(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \int \delta \phi_k^*(\mathbf{r}_1) \hat{h}_1 \phi(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \\ & + \sum_i \int \int \phi_i^*(\mathbf{r}_2) \delta \phi_k^*(\mathbf{r}_1) \hat{h}_2 \phi_i(\mathbf{r}_2) \phi_k(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ & + \sum_i \int \int \phi_i^*(\mathbf{r}_2) \phi_k^*(\mathbf{r}_1) \hat{h}_2 \phi_i(\mathbf{r}_2) \delta \phi_k(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ & - \sum_i \int \int \delta \phi_k^*(\mathbf{r}_1) \phi_i^*(\mathbf{r}_2) \hat{h}_2 \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_k(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ & - \sum_i [\lambda_{ik} \int \delta \phi_k(\mathbf{r}_1) \phi_i^*(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \lambda_{ki} \int \delta \phi_k^*(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1] = 0 . \end{aligned} \quad (8.77)$$

Observe que podemos separar os termos em dois tipos: os que dependem de $\delta \phi_k$ e $\delta \phi^*$. Reescrevendo a equação temos,

$$\begin{aligned} \int \left\{ \delta \phi_k(\mathbf{r}_1) \hat{h}_1 \phi^*(\mathbf{r}_1) + \sum_i \left[\int \phi_i^*(\mathbf{r}_2) \phi_k^*(\mathbf{r}_1) \hat{h}_2 \phi_i(\mathbf{r}_2) \delta \phi_k(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_2 - \int \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_k^*(\mathbf{r}_2) \hat{h}_2 \delta \phi_k(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right] \right. \\ \left. - \sum_i \lambda_{ik} \delta \phi_k(\mathbf{r}_1) \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \right\} d\mathbf{r}_1 + c.c. = 0 , \end{aligned} \quad (8.78)$$

sendo *c.c* o complexo conjugado do primeiro termo. Colocando $\delta \phi_k$ em evidência,

$$\begin{aligned} \int \delta \phi_k(\mathbf{r}_1) \left\{ \hat{h}_1 \phi^*(\mathbf{r}_1) + \sum_i \left[\int \phi_i^*(\mathbf{r}_2) \phi_k^*(\mathbf{r}_1) \hat{h}_2 \phi_i(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 - \int \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_k^*(\mathbf{r}_2) \hat{h}_2 \phi_i(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right] \right. \\ \left. - \sum_i \lambda_{ik} \phi_k(\mathbf{r}_1) \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \right\} d\mathbf{r}_1 + c.c. = 0 . \end{aligned} \quad (8.79)$$

Observe que obtemos a mesma forma de (8.75), logo, os integrandos devem ser nulos o que resulta em duas equações

$$\hat{h}_1 \phi^*(\mathbf{r}_1) + \sum_i \left[\int \phi_i^*(\mathbf{r}_2) \phi_k^*(\mathbf{r}_1) \hat{h}_2 \phi_i(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 - \int \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_k^*(\mathbf{r}_2) \hat{h}_2 \phi_i(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right] - \sum_i \lambda_{ik} \phi_k(\mathbf{r}_1) \phi_i^*(\mathbf{r}_1) = 0 , \quad (8.80)$$

e

$$\hat{h}_1 \phi(\mathbf{r}_1) + \sum_i \left[\int \phi_i(\mathbf{r}_2) \phi_k(\mathbf{r}_1) \hat{h}_2 \phi_i^*(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 - \int \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_k(\mathbf{r}_2) \hat{h}_2 \phi_i^*(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right] - \sum_i \lambda_{ik} \phi_k^*(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) = 0 . \quad (8.81)$$

Como os operadores são hermitianos, as equações (8.80) e (8.81) são linearmente dependentes, ou seja, são a mesma equação, por isso basta analisarmos apenas uma delas. Portanto o problema se reduz para

$$\hat{h}_1 \phi(\mathbf{r}_1) + \sum_i \left[\int \phi_i(\mathbf{r}_2) \phi_k(\mathbf{r}_1) \hat{h}_2 \phi_i^*(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 - \int \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_k(\mathbf{r}_2) \hat{h}_2 \phi_i^*(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right] - \sum_i \lambda_{ik} \phi_k^*(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) = 0 . \quad (8.82)$$

Vamos agora analisar as integrais na somatória. A primeira é

$$\int \phi_i(\mathbf{r}_2)\phi_k(\mathbf{r}_1)\hat{h}_2\phi_i^*(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_2, \quad (8.83)$$

usando a definição do operador \hat{h}_2 (8.42) obtemos

$$\int \frac{\phi_i(\mathbf{r}_2)\phi_i^*(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}d\mathbf{r}_2\phi_k(\mathbf{r}_1), \quad (8.84)$$

o fator $\phi_k(\mathbf{r}_1)$ não depende de \mathbf{r}_2 . Essa integral nada mais é que o potencial de Coulomb, ou seja, o potencial elétrico do orbital i em um ponto \mathbf{r}_1 . Podemos então definir o chamado *operador de Coulomb* (também conhecido como operador de Hartree) como

$$\hat{J}_i\phi_k(\mathbf{r}_2) = \int \frac{|\phi_i(\mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}d\mathbf{r}_2\phi_k(\mathbf{r}_2). \quad (8.85)$$

A segunda integral temos

$$\int \phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_k(\mathbf{r}_2)\hat{h}_2\phi_i^*(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_2, \quad (8.86)$$

novamente, utilizando a definição do operador \hat{h}_2 (8.42), obtemos

$$\int \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}_2)\phi_k(\mathbf{r}_2)\phi_i(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}d\mathbf{r}_2. \quad (8.87)$$

Vamos definir o operador permutação $\hat{P}_{1,2}$ que troca o argumento entre duas partículas

$$\hat{P}_{1,2}[\phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_k(\mathbf{r}_2)] = \phi_i(\mathbf{r}_2)\phi_k(\mathbf{r}_1). \quad (8.88)$$

Logo, podemos definir o chamado *operador de troca* como

$$K_i\phi_k(\mathbf{r}_1) = \int \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}_2)\hat{P}_{1,2}[\phi_i(\mathbf{r}_2)\phi_k(\mathbf{r}_1)]}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}d\mathbf{r}_2. \quad (8.89)$$

Esse operador não possui análogo clássico, sendo um termo exclusivamente quântico.

Definimos, portanto, dois operadores \hat{J} e \hat{K} . O operador de Coulomb surge devido a existência de uma densidade de carga. Enquanto o operador de troca é uma consequência direta da mecânica quântica, devido a indistinguibilidade das partículas e da exigência da antissimetrização da função de onda.

Utilizando a definição desses dois operadores, podemos definir o chamado operador de Fock

$$\hat{F} = \hat{h}_1 + \sum_i (\hat{J}_i + \hat{K}_i). \quad (8.90)$$

Portanto podemos reescrever a equação (8.82) utilizando o operador de Fock

$$\hat{F}\phi_k = \sum_i \lambda_{ik}\phi_k. \quad (8.91)$$

Lembre-se que λ_{ik} são os multiplicadores de Lagrange e das múltiplas soluções, uma particular é quando $\lambda_{ik} = \epsilon_k\delta_{ik}$, o que implica que $i = k$. Nesse caso a equação se resume a

$$\hat{F}\phi_k = \epsilon_k\phi_k, \quad (8.92)$$

que é conhecida como *equação de Hartree-Fock*. Portanto a solução do problema se reduziu a resolver uma equação de autovalor.

Esta equação está definida para uma única partícula e não para todas as N partículas. Porém o efeito das N partículas estão incluídas no operador de Fock, o que nos permitiu reduzir o problema de uma equação com N elétrons para a equação de um elétron. Outra particularidade é que os operadores \hat{J} e \hat{K} dependem dos orbitais ϕ_i , porém a solução de ϕ_i através da equação (8.92) depende dos operadores \hat{J} e \hat{K} , por isso a forma usual de se resolver o problema de autovalor da equação de Hartree-Fock é através de um método autoconsistente.

A fim de comparação, a Fig. 8.5 extraída da literatura mostra uma comparação do método de Hartree-Fock com métodos mais atuais como DFT e o valor experimental. O método de Hartree-Fock que tratamos aqui é conhecido com Hartree-Fock restrito, pois não consideramos o spin. Quando consideramos o spin do elétron e considerar que não existe uma relação dos orbitais com os spins é chamado de *Hartree-Fock irrestrito* (do inglês, *unrestricted Hartree-Fock*).

Observe que mesmo quando em um modelo mais completo do que tratamos aqui, o método de Hartree-Fock falha em descrever corretamente as energias. A principal razão dessa diferença é que consideramos a energia cinética dos elétrons independentes e não a energia cinética de elétrons interagentes.

8.2.4.4 Potencial de correlação no formalismo de Hartree-Fock

Em um sistema real, cada elétron contribui com um potencial que dá origem a energia cinética dos outros elétrons. Porém no caso de Hartree-Fock, pelas partículas serem independentes, a princípio, é como se cada partícula estivesse em um campo médio e não possui a contribuição de como a interação entre os elétrons altera a sua energia cinética. Essa contribuição é chamada de energia de correlação.

É comum a utilização do método de Hartree-Fock para estimar a energia de correlação quando se conhece a energia exata do sistema, através da diferença entre a energia de Hartree-Fock e a energia exata, ou seja,

$$E_{\text{correl}} = E_{\text{exata}} - E_{\text{Hartree-Fock}} . \quad (8.93)$$

A maneira de como determinar a energia de correlação é um dos grandes problemas atuais que se estende para métodos mais sofisticados como por exemplo a teoria do funcional da densidade que utilizam método aproximativos para estimar as energias de troca e de correlação (algumas aproximações consistem em misturar estimativas obtidas pelo método de Hartree-Fock com outras que provém da teoria de muitos corpos).

Métodos moleculares mais tradicionais utilizam o método de Hartree-Fock como partida, sendo uma boa aproximação em alguns casos. Entretanto é possível incluir, ainda que por meios aproximativos, correções a energia de correlação através de expansões perturbativas, o que permite soluções mais realísticas.

8.2.5 Modelo da camada eletrônica

Para resumir, o modelo de Thomas-Fermi permite entender a configuração eletrônica dos estados fundamentais e fornece a base para o sistema periódico dos elementos. Nesse modelo, os elétrons são tratados como partículas independentes, de um lado formando um potencial elétrico radial efetivo, do outro lado sendo sujeitos á esse potencial. Em vez de requer anti-simetria da função de onda, só é necessário garantir que todos os elétrons se distinguem em pelo menos um número quântico. As funções de átomos complexos são parecidos as funções do hidrogênio. Podemos utilizar os mesmos números quânticos n , l , m_l , e m_s para cada elétron. No entanto, o potencial

radial efetivo depende muito da espécie e é bem diferente do potencial coulombiano. Portanto, a degenerescência em l é quebrada. Em geral, os elétrons com pequenos l são ligados mais fortemente, porque eles tem uma probabilidade maior de ser perto do núcleo, onde o potencial é mais profundo (ver Fig. 5.4). O mesmo argumento explique, porque elétrons com pequenos n são ligados mais fortemente. Essas observações podem ser verificadas convenientemente por uma comparação dos níveis de excitação do elétron de valência dos álcalis.

8.2.6 O sistema periódica dos elementos

Camadas principais cheias n, l são isotrópicas. Órbitas com pequenos n vêem menos blindagem, as órbitas deles são aproximadamente $\bar{r}_n \simeq \bar{r}_{H,n}/(Z-2)$. Órbitas com grandes n são blindadas, as órbitas deles são aproximadamente $\bar{r}_n \simeq na_B$. Seguente o modelo de Bohr, as energias em potenciais $-1/r$ são degenerados à respeito de l . O desvio do potencial coulombiano em comparação com essa lei, causado por blindagem em sistemas de muitos elétrons, quebra a degenerescência e diminuí a energia consideravelmente para pequenos l . Para grandes l o termo centrífuga domina a parte coulombiana e a diminuição é muito menor. Por exemplo, no átomo de sódio o orbital $3d$ chega à ser mais baixo do que o $4s$. Ao longo do *sistema periódico dos elementos*, as órbitas são consecutivamente enchidas com elétrons seguinte essas energias deslocadas.

É importante distinguir três sequências energéticas diferentes: 1. A Tab. 8.7 mostra, para um dado átomo, as órbitas excitadas do último elétron. 2. A sequência energética mostrada na Tab. 8.8 dizendo em qual orbita o próximo elétron será colocado, quando vamos para o próximo átomo na Tabela periódica 8.9. 3. A sequência energética dos elétrons interiores. Enquanto para os elétrons interiores achamos,

$$E_{n,l} < E_{n,l+1} \ll E_{n+1,l}, \quad (8.94)$$

a sequência está parcialmente invertida para o último elétron. Mas isso é essencial, porque é o estado dos últimos elétrons que determinam a reatividade química do átomo. A sequência é,

$$\begin{aligned} 1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \\ \rightarrow 5p \rightarrow 6s \rightarrow 4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p \rightarrow 7s \rightarrow 5f \rightarrow 6d \rightarrow 7p \dots \end{aligned} \quad (8.95)$$

Seguente a *regra de Hund* o acoplamento $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ é energeticamente favorável em comparação com o acoplamento $\mathbf{j} \cdot \mathbf{j}$, o que significa que os spins dos últimos elétrons, isto é, os elétrons fora de sub-camadas (n, l) cheias, preferem orientar os seus spins em paralelo para anti-simetrizar as funções de onda espaciais e maximizar a distância entre os elétrons. Cada sub-camada da série (8.95) deve ser enchida na ordem indicada antes de colocar elétrons na próxima camada.

Gases nobres têm pequenos raios, altas energias de excitação e energias de ionização. O elétron de valência deve preencher a lacuna até números quânticos principais mais altos. Halogênios têm fortes eletroafinidades. Álcalis são semelhantes ao hidrogênio e têm energias de excitação ópticas. O estado fundamental deles $^2S_{1/2}$ é determinado por um elétron de valência só no orbital $l = 0$. Diferentemente do hidrogênio, as energias de excitações dependem muito de l , pois órbitas pequenas l tem mais probabilidade na região não blindadas $-Z^2e^2/r$ do em órbitas com grandes l , quem demoram mais tempo na região blindadas $-e^2/r$. Com a mesma razão, energias que correspondem a maiores n são semelhantes do espectro de hidrogênio.

A estrutura de camadas inteiras dos átomos pode ser analisada por espalhamento de raios X. Elétrons desacelerados por átomos emitem um espectro contínuo chamado *Bremsstrahlung*, mas também podem expulsar elétrons das camadas interiores. Quando um buraco é recheado por cascatas de elétrons vindo de camadas superiores, o átomo emite um espectro de raio X

específico ($\approx 10^4$ eV). As regras de seleção $\Delta l = \pm 1$ e $\Delta j = \pm 1$ desdobram as linhas in dois em dois componentes. Espectros de raios X de elementos vizinhos no sistema periódico dos elementos são muito parecidos, pois as camadas interiores não são blindadas com um potencial aproximadamente $\propto Z^2/r$. Portanto, a dependência Z das linhas é mais ou menos $\omega \propto Z^2$, como previsto pelo modelo do átomo de Bohr.

8.2.7 Resumo dos graus de liberdade de um átomo

O hamiltoniano total de um único átomo se compõe da energia cinética do núcleo e dos elétrons, de várias potenciais de interação entre o núcleo e os elétrons, de interações com vários tipos de campos eletromagnéticos externos.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_R^2 + \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 \right) + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{s}_N) + V_{ext} . \quad (8.96)$$

É claro que, com a presença de outros átomos, outras interações podem gerar outras contribuições relevantes para o hamiltoniano.

As seguintes interações contribuem para o potencial V . As interações coulombianas,

$$V_{ncl-ele} = - \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} \quad \text{e} \quad V_{ele-ele} = \sum_{i \neq j=1}^Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} , \quad (8.97)$$

a antisimetria da função de onda, isto é, integrais de intercâmbio,

$$V_{sym} , \quad (8.98)$$

as energias dos acoplamentos spin-órbita,

$$V_{ls} = - \sum_{i=1}^Z \frac{1}{e2m^2c^2} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} \frac{dV_{cl}}{dr_i} (\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i) , \quad (8.99)$$

as energias dos acoplamentos spin-spin,

$$V_{ss} = \sum_{i \neq j=1}^Z \frac{e^2}{m^2} \left[\frac{\sigma_i \cdot \sigma_j}{|r_i - r_j|^3} - 3 \frac{[\sigma_i \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)][\sigma_j \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)]}{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^5} \right] , \quad (8.100)$$

as energias dos acoplamentos órbita-órbita,

$$V_{ll} = \sum_{i \neq j=1}^Z c_{ij} (\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j) , \quad (8.101)$$

interações entre o spin dos elétrons e o spin nuclear e entre o momento angular orbital dos elétrons e o spin nuclear,

$$V_{hfs} = \frac{A}{\hbar^2} \mathbf{J} \cdot \mathbf{I} , \quad (8.102)$$

correções relativísticas,

$$V_{rel} , \quad (8.103)$$

Além disso, campos externos estáticos deslocam os níveis de energia e podem influenciar o acoplamento interno dos momentos angulares e dos spins

$$V_{ext} = -\mathbf{d} \cdot \vec{\mathcal{E}}, -\vec{\mu} \cdot \vec{\mathcal{B}}. \quad (8.104)$$

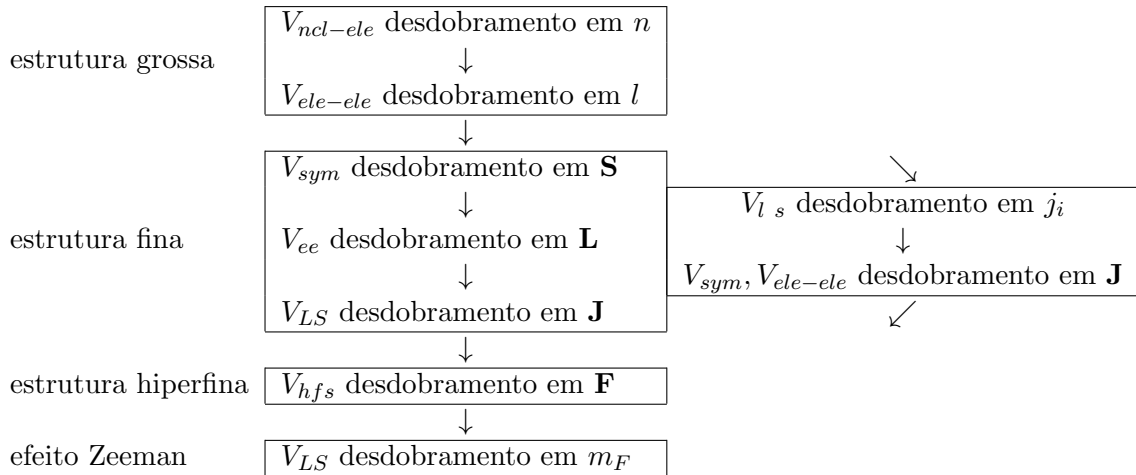
O que são os números quânticos bons depende das amplitudes relativas das interações intraatômicas.

Caso 1 é a estrutura fina com acoplamento $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ mais desdobramento Zeeman da estrutura hiperfina: $V_{ncl-ele}, V_{ele-ele}^r \gg V_{ele-ele}^a, V_{sym} \gg V_{ls} \gg V_{hfs} \gg V_B$ os números quânticos são $n_i, l_i, \mathbf{L}, \mathbf{S}, \mathbf{J}, \mathbf{F}, m_F$.

Caso 2 é a estrutura fina com acoplamento $\mathbf{j} \cdot \mathbf{j}$ mais desdobramento Zeeman da estrutura hiperfina: $V_{ncl-ele}, V_{ele-ele}^r \gg V_{ls} \gg V_{ele-ele}^a, V_{sym} \gg V_{hfs} \gg V_B$ os números quânticos são $n_i, l_i, j_i, \mathbf{J}, \mathbf{F}, m_F$.

Caso 3 é a estrutura fina com acoplamento $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ mais hiperfine estrutura do desdobramento Zeeman: $V_{ncl-ele}, V_{ele-ele}^r \gg V_{ele-ele}^a, V_{sym} \gg V_{ls} \gg V_B \gg V_{hfs}$ os números quânticos são $n_i, l_i, \mathbf{L}, \mathbf{S}, \mathbf{J}, m_J, m_I$.

Caso 4 é a estrutura fina com acoplamento $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ mais desdobramento Paschen-Back da estrutura fina: $V_{ncl-ele}, V_{ele-ele}^r \gg V_{ele-ele}^a, V_{sym} \gg V_B \gg V_{ls} \gg V_{hfs}$ os números quânticos são $n_i, l_i, \mathbf{L}, \mathbf{S}, m_L, m_S, m_I$.



8.3 Exercícios

8.3.1 Hélio

8.3.1.1 Ex: Átomo de hélio

Compare a energia de ligação medida com a predição do modelo de Bohr considerando a interação entre os elétrons até primeira ordem TPIT.

8.3.1.2 Ex: Blindagem no íon tipo-hélio H^- por Cleverson F. Cherubim

O átomo de hélio ou átomos tipo-hélio possuem dois elétrons interagentes em sua composição, o que faz com que estes sistemas não possuam solução exata. Para contornar este problema lançamos mão de uma série de métodos aproximados com o intuito de calcular os seus auto-estados e suas respectivas auto-energias. Dentre esses métodos, um bastante utilizado, devido principalmente a sua facilidade e praticidade, é o método variacional, em que calculamos o

estado fundamental de um dado problema através de uma função teste que não é solução do problema original. Este método, quando aplicado em um átomo de hélio, utiliza como função teste, a solução do problema sem interação coulombiana entre os elétrons, que sentem somente a interação com a carga original do núcleo. Entretanto, este método poderia ser melhorado ainda mais caso considerássemos uma carga efetiva no núcleo, devido a interação deste com os próprios elétrons, e depois sim obtendo a função teste. Obtenha esta correção no caso do íon tipo-hélio H^- . O resultado obtido aparenta estar correto? Por que?

Dados a serem utilizados na resolução do problema:

$$\int \frac{\sin \theta_2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1^2 r_2^2 \cos \theta_2}} d\theta_2 = \frac{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1^2 r_2^2 \cos \theta_2}}{r_1 r_2} \quad \text{e} \quad \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{Z}{a}.$$

8.3.2 Estrutura da camada eletrônica

8.3.2.1 Ex: Níveis de excitação eletrônica de alcalinos

Explique porque

- o estado $[\text{Li}] (2s)^2 S_J$ tem energia menor do que o $[\text{H}] (2s)^2 S_J$;
- o estado $[\text{Li}] (2s)^2 S_J$ tem energia menor do que o $[\text{Li}] (2p)^2 P_J$;
- o estado $[\text{Na}] (3d)^2 D_J$ tem energia menor do que o $[\text{Na}] (4p)^2 P_J$.

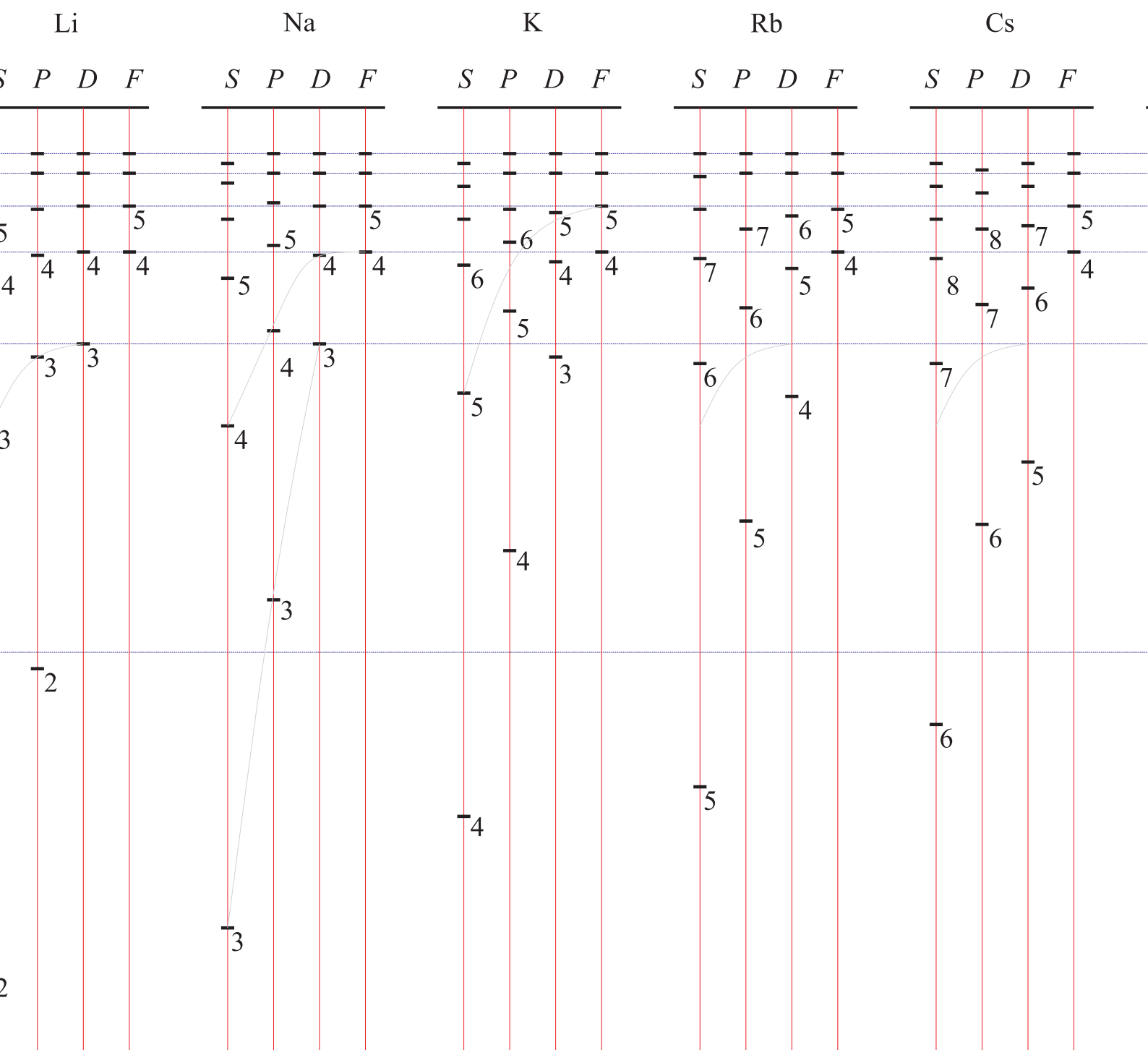


Figura 8.2: Comparação das energias de excitação do elétron de valência para vários átomos alcalinos.

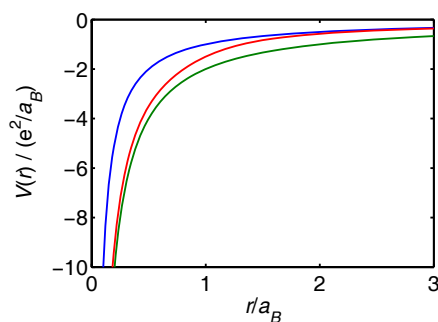


Figura 8.3: Potenciais coulombiano, blindado e efetivo.

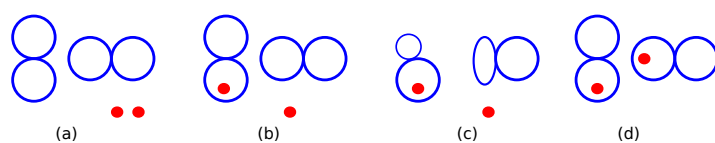


Figura 8.4: Limites da aproximação de Hartree-Fock

TABLE I. Atomization energies of molecules, in kcal/mol (1 eV = 23.06 kcal/mol). E_{XC} has been evaluated on self-consistent densities at experimental geometries [33]. Nonspherical densities and Kohn-Sham potentials have been used for open-shell atoms [34]. The calculations are performed with a modified version of the CADPAC program [35]. The experimental values for ΔE (with zero point vibration removed) are taken from Ref. [36]. PBE is the simplified GGA proposed here. UHF is unrestricted Hartree-Fock, for comparison.

System	ΔE^{UHF}	ΔE^{LSD}	ΔE^{PW91}	ΔE^{PBE}	ΔE^{expt}
H ₂	84	113	105	105	109
LiH	33	60	53	52	58
CH ₄	328	462	421	420	419
NH ₃	201	337	303	302	297
OH	68	124	110	110	107
H ₂ O	155	267	235	234	232
HF	97	162	143	142	141
Li ₂	3	23	20	19	24
LiF	89	153	137	136	139
Be ₂	-7	13	10	10	3
C ₂ H ₂	294	460	415	415	405
C ₂ H ₄	428	633	573	571	563
HCN	199	361	326	326	312
CO	174	299	269	269	259
N ₂	115	267	242	243	229
NO	53	199	171	172	153
O ₂	33	175	143	144	121
F ₂	-37	78	54	53	39
P ₂	36	142	120	120	117
Cl ₂	17	81	64	63	58
Mean abs. error	71.2	31.4	8.0	7.9	...

Figura 8.5: Comparação do método de Hartree-Fock com dados do DFT e experimentais [16].

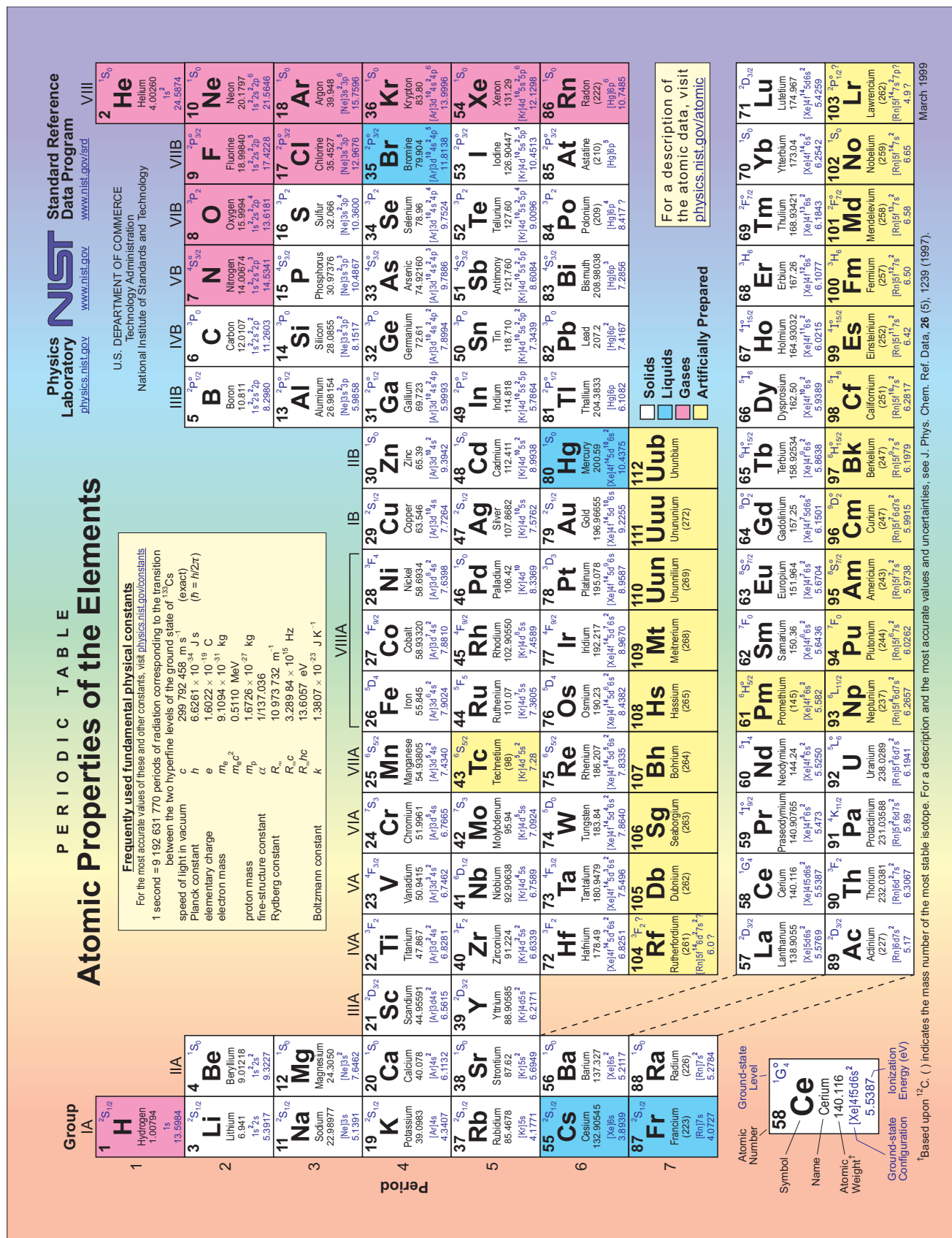


Figura 8.6: Tabela periódica.

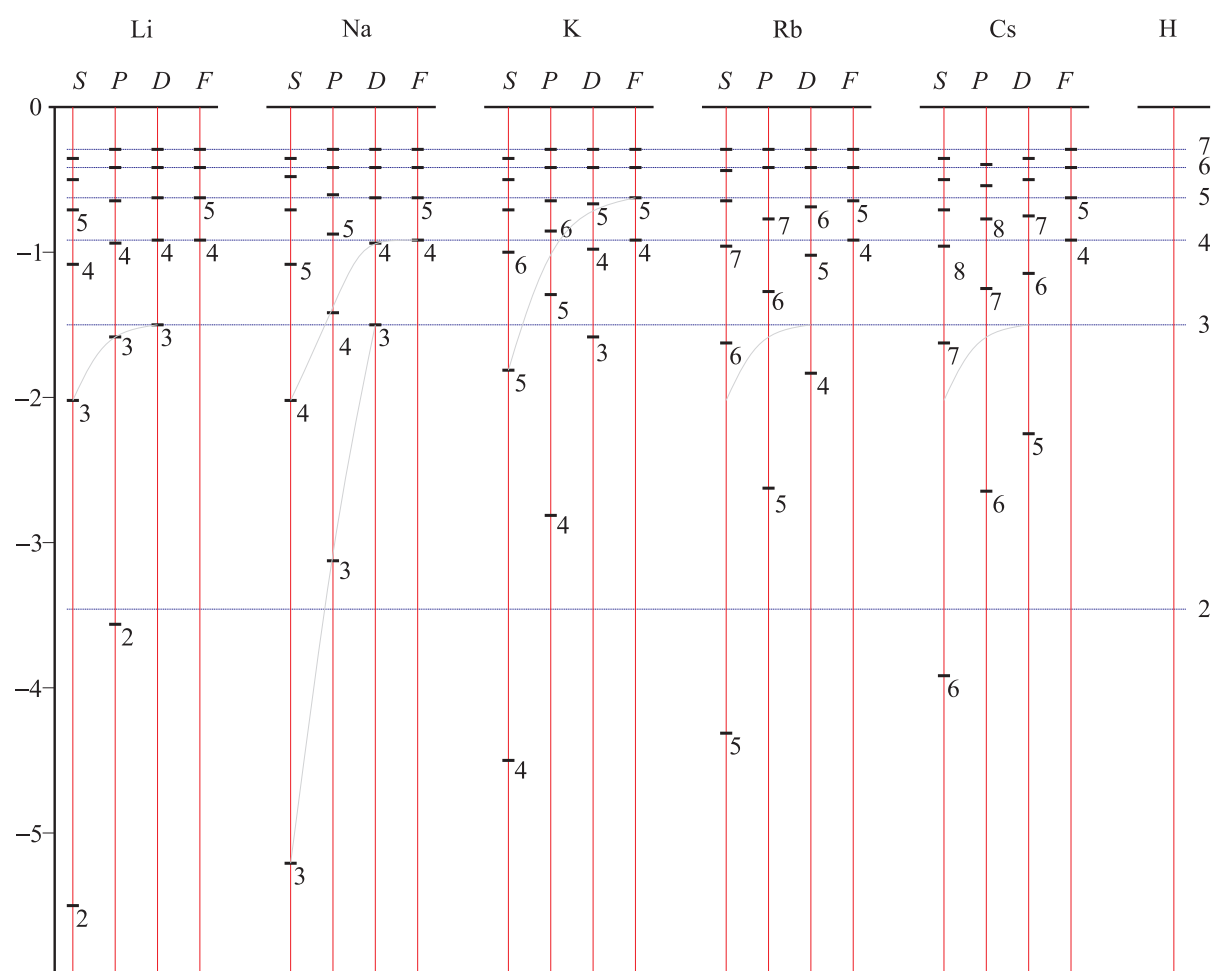


Figura 8.7: Comparação das energias de excitação do elétron de valência para vários átomos alcalinos.

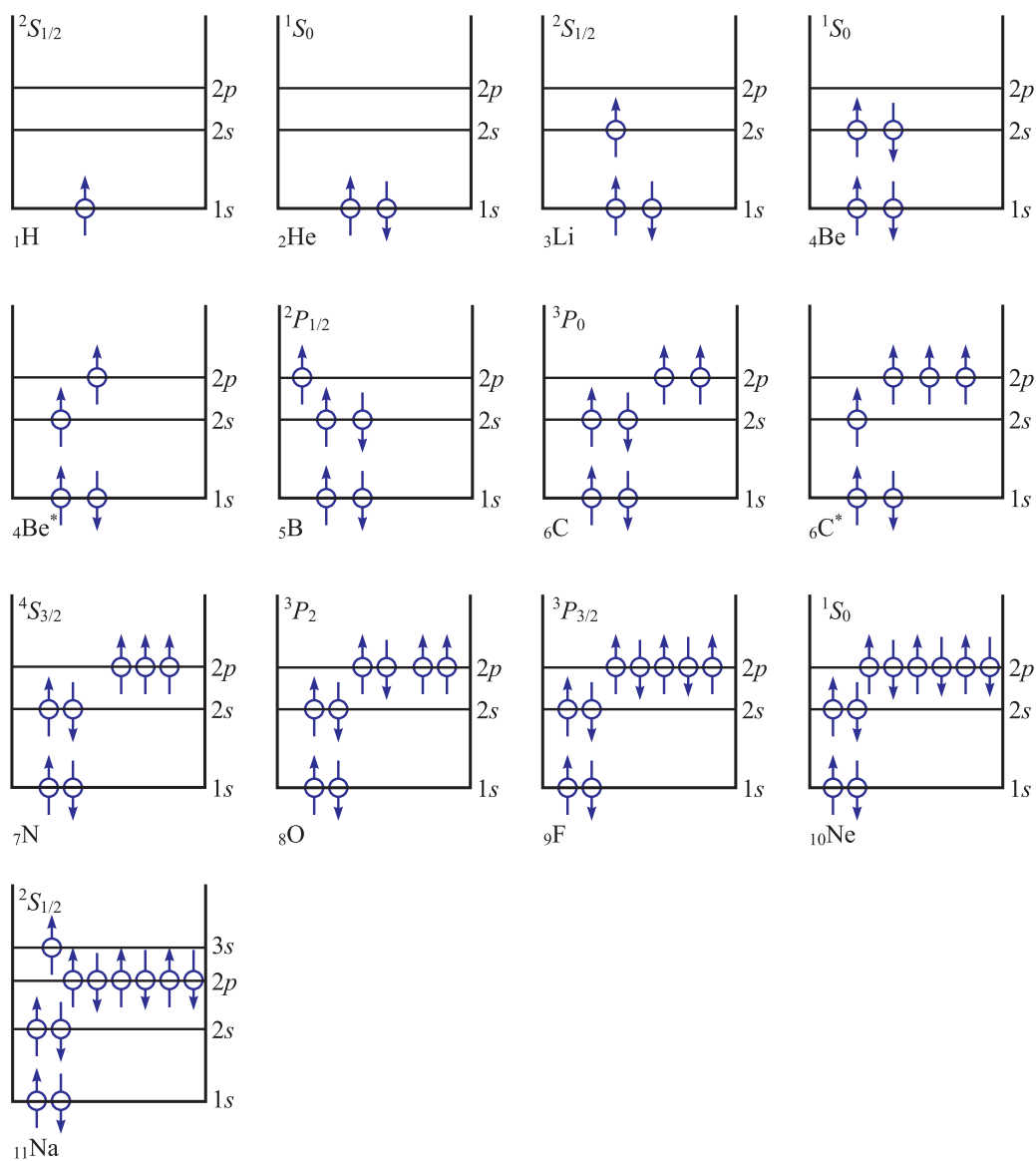


Figura 8.8: A regra de Hund.

PERIODIC TABLE																	
Atomic Properties of the Elements																	
Frequently used fundamental physical constants																	
For the most accurate values of these and other constants, visit physics.nist.gov/constants																	
1 second = 9 192 631 770 periods of radiation corresponding to the transition between the two hyperfine levels of the ground state of ^{133}Cs																	
speed of light in vacuum c 299 792 458 m s ⁻¹ (exact)																	
Planck constant h 6.626 069 57 × 10 ⁻³⁴ J s (exact)																	
elementary charge e 1.602 176 634 × 10 ⁻¹⁹ C																	
electron mass m_e 9.109 383 56 × 10 ⁻³¹ kg																	
m_p 1.672 621 9 × 10 ⁻²⁷ kg																	
proton mass m_p 1.672 621 9 × 10 ⁻²⁷ kg																	
fine-structure constant α 1/137.035 999 074																	
Rydberg constant R_∞ 10 973 731.568 160 Hz																	
$R_\infty hc$ 13 605 698.262 10 eV																	
Boltzmann constant k 1.380 658 × 10 ⁻²³ J K ⁻¹																	
Group	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIB	VIB	VIIA
1	¹ H Hydrogen 1.007 94	⁴ Be Beryllium 9.012 18	¹¹ Na Sodium 22.989 77	¹⁹ K Potassium 39.098 3	²³ V Vanadium 50.941 5	²⁴ Cr Chromium 51.996 1	²⁵ Mn Manganese 54.938 05	²⁶ Fe Iron 55.845	²⁷ Co Cobalt 58.933 20	²⁸ Ni Nickel 58.693 4	²⁹ Cu Copper 63.546	³⁰ Zn Zinc 65.39	³¹ Ga Gallium 69.723	³² Ge Germanium 72.61	³³ As Arsenic 74.921 6	³⁴ Se Selenium 78.96	³⁵ Br Bromine 79.904
2	³ Li Lithium 6.941	⁶ C Carbon 12.010 7	¹² Mg Magnesium 24.305 0	²⁰ Ca Calcium 40.078	²³ V Vanadium 50.941 5	²⁴ Cr Chromium 51.996 1	²⁵ Mn Manganese 54.938 05	²⁶ Fe Iron 55.845	²⁷ Co Cobalt 58.933 20	²⁸ Ni Nickel 58.693 4	²⁹ Cu Copper 63.546	³⁰ Zn Zinc 65.39	³¹ Ga Gallium 69.723	³² Ge Germanium 72.61	³³ As Arsenic 74.921 6	³⁴ Se Selenium 78.96	³⁵ Br Bromine 79.904
3	¹¹ Na Sodium 22.989 77	¹² Mg Magnesium 24.305 0	¹³ Al Aluminum 26.981 54	¹⁴ Si Silicon 28.085 5	¹⁵ P Phosphorus 30.973 76	¹⁶ S Sulfur 32.06	¹⁷ Cl Chlorine 35.452 7	¹⁸ Ar Argon 39.948	¹⁹ K Potassium 39.098 3	²⁰ Ca Calcium 40.078	²¹ Sc Scandium 44.955 91	²² Ti Titanium 47.867	²³ V Vanadium 50.941 5	²⁴ Cr Chromium 51.996 1	²⁵ Mn Manganese 54.938 05	²⁶ Fe Iron 55.845	²⁷ Co Cobalt 58.933 20
4	¹⁹ K Potassium 39.098 3	²⁰ Ca Calcium 40.078	²¹ Sc Scandium 44.955 91	²² Ti Titanium 47.867	²³ V Vanadium 50.941 5	²⁴ Cr Chromium 51.996 1	²⁵ Mn Manganese 54.938 05	²⁶ Fe Iron 55.845	²⁷ Co Cobalt 58.933 20	²⁸ Ni Nickel 58.693 4	²⁹ Cu Copper 63.546	³⁰ Zn Zinc 65.39	³¹ Ga Gallium 69.723	³² Ge Germanium 72.61	³³ As Arsenic 74.921 6	³⁴ Se Selenium 78.96	³⁵ Br Bromine 79.904
5	³⁷ Rb Rubidium 85.467 8	³⁸ Sr Strontium 87.62	³⁹ Y Yttrium 88.905 85	⁴⁰ Zr Zirconium 91.224	⁴¹ Nb Niobium 92.906 38	⁴² Mo Molybdenum 95.94	⁴³ Tc Technetium (98)	⁴⁴ Ru Ruthenium 101.07	⁴⁵ Rh Rhodium 102.905 50	⁴⁶ Pd Palladium 106.42	⁴⁷ Ag Silver 107.868 2	⁴⁸ Cd Cadmium 112.411	⁴⁹ In Indium 114.818	⁵⁰ Sn Tin 118.710	⁵¹ Sb Antimony 121.760	⁵² Te Tellurium 127.60	⁵³ I Iodine 126.904 47
6	⁵⁵ Cs Cesium 132.905 45	⁵⁶ Ba Barium 137.327	⁵⁷ La Lanthanum 138.905 5	⁵⁸ Ce Cerium 140.116	⁵⁹ Pr Praseodymium 140.907 65	⁶⁰ Nd Neodymium 144.24	⁶¹ Pm Promethium (145)	⁶² Sm Samarium 150.36	⁶³ Eu Europium 151.964	⁶⁴ Gd Gadolinium 157.25	⁶⁵ Tb Terbium 158.925 34	⁶⁶ Dy Dysprosium 162.50	⁶⁷ Ho Holmium 164.930 32	⁶⁸ Er Erbium 167.26	⁶⁹ Tm Thulium 168.934 21	⁷⁰ Yb Ytterbium 173.04	⁷¹ Lu Lutetium 174.967
7	⁸⁷ Fr Francium (223)	⁸⁸ Ra Radium (226)	⁸⁹ Ac Actinium (227)	⁹⁰ Th Thorium 232.038 1	⁹¹ Pa Protactinium 231.036 89	⁹² U Uranium 238.028 91	⁹³ Np Neptunium (237)	⁹⁴ Pu Plutonium (244)	⁹⁵ Am Americium (243)	⁹⁶ Cm Curium (247)	⁹⁷ Bk Berkelium (247)	⁹⁸ Cf Californium (251)	⁹⁹ Es Einsteinium (252)	¹⁰⁰ Fm Fermium (257)	¹⁰¹ Md Mendelevium (258)	¹⁰² No Nobelium (259)	¹⁰³ Lr Lawrencium (262)

For a description of the atomic data, visit physics.nist.gov/atomic

☐ Solids
☐ Liquids
☐ Gases
☐ Artificially Prepared

Atomic Number

Symbol

Name

Atomic Weight

Ground-state Configuration

Ionization Energy (eV)

Based upon ¹²C. () indicates the mass number of the most stable isotope. For a description and the most accurate values and uncertainties, see J. Phys. Chem. Ref. Data, **26** (5), 1239 (1997).

Figura 8.9: Tabela periódica.

Capítulo 9

Sistemas periódicos

Muitos sistemas físicos tratam partículas quânticas em potenciais periódicos. Exemplos são elétrons em cristais ou átomos frios em redes ópticas. A periodicidade adiciona uma de riqueza novos fenômenos.

9.1 O modelo de Bloch

O movimento de um elétron dentro de um cristal é dominado por um potencial $V(\mathbf{r})$ espacialmente periódico vindo dos átomos positivamente carregados do cristal e do campo médio produzido pelos elétrons quase-livres,

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) , \quad (9.1)$$

onde \mathbf{R} é um vetor conectando dois átomos arbitrariamente escolhidos da rede. Com o hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (9.2)$$

podemos escrever a equação de Schrödinger,

$$[\hat{H} + V(\mathbf{r})]\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) . \quad (9.3)$$

Como V e ∇ são invariantes à translação $U_{tr}(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) \equiv \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ por uma distância \mathbf{R} constante, onde o operador de translação foi definido na Eq. (1.93), temos,

$$\hat{H}U_{tr}(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) = EU_{tr}(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) . \quad (9.4)$$

Isto é, para um autovalor não-degenerado ¹,

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = f(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) . \quad (9.5)$$

Esta relação vale para todos os vetores \mathbf{R} da rede, tal que,

$$f(\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2)\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2) = f(\mathbf{R}_1)\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_2) = f(\mathbf{R}_1)f(\mathbf{R}_2)\psi(\mathbf{r}) . \quad (9.6)$$

A relação $f(\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2) = f(\mathbf{R}_1)f(\mathbf{R}_2)$ é satisfeita pelo ansatz $f(\mathbf{R}) \equiv e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$, onde \mathbf{k} é um vetor arbitrário do espaço recíproco. Obtemos o famoso *teorema de Bloch*,

$$\boxed{\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})} , \quad (9.7)$$

¹Isso também vale para autovalores degenerados escolhendo uma base adequada de autovetores.

que representa uma condição necessária para qualquer autofunção da equação de Schrödinger com potencial periódico.

A *função de Bloch*,

$$\boxed{\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \equiv u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad \text{com} \quad u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})}, \quad (9.8)$$

automaticamente satisfaz o teorema de Bloch. Isto é, a função de onda do elétron ψ é uma onda plana $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ modulada por uma função $u_{\mathbf{k}}$ tendo a mesma periodicidade como a rede [11]. Apesar do vetor da onda eletrônica ser arbitrário, é possível (e útil) restringir o seu valor para a primeira *zona de Brillouin* definida por $\mathbf{k} \in [-\pi/\mathbf{a}, \pi/\mathbf{a}]$ onde \mathbf{a} é um vetor elementar da rede. A razão é, que podemos reduzir um vetor de onda \mathbf{k} numa função de onda ultrapassando a primeira zona de Brillouin por um vetor \mathbf{G} adequado da *rede recíproca*,

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}, \quad (9.9)$$

dando

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} \equiv u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} = \psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}). \quad (9.10)$$

A relação (9.8) vale para $u_{\mathbf{k}}$ bem como para $u_{\mathbf{k}'}$ ².

9.1.1 Aproximação para elétrons quase-ligados

Supomos agora, que o comportamento do elétron próximo de um átomo não é influenciado por átomos mais afastados,

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{i \in \text{lattice}} c_i(\mathbf{k})\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i). \quad (9.11)$$

Isto é, negligenciamos estados de superposição do elétron em vários sítios da rede. O átomo é sujeito à um potencial $U_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ localizado perto do átomo que fica na posição \mathbf{R}_i e descrito pela autofunção $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ com a energia E_0 ,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \right] \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = E_0\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i). \quad (9.12)$$

Mesmo assim, a função $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ deve satisfazer o teorema de Bloch. Isso é o caso quando $c_i(\mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i}$ e portanto,

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{i \in \text{lattice}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i}\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i). \quad (9.13)$$

Exemplo 24 (Ansatz para função de onda de elétrons quase-ligados): O ansatz (9.13) satisfaz o teorema de Bloch, pois,

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_j) = \sum_i e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i}\phi(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} \sum_i e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}\phi(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (9.14)$$

Calculamos agora a energia $E(\mathbf{k})$ de um elétron com o vetor de onda \mathbf{k} inserindo a função $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ de (9.13) na equação de Schrödinger e obtemos,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \sum_i e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i}\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = E(\mathbf{k}) \sum_i e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i}\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i). \quad (9.15)$$

²Podemos verificar isso, substituindo na expressão $u_{\mathbf{k}'} = u_{\mathbf{k}}e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$ por $\mathbf{r} + \mathbf{R}$ sabendo que $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = n2\pi$.

$U(\mathbf{r})$ é a energia potencial do elétron ilustrada na Fig.??? junto com a energia $U_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ de um elétron livre.

Substituindo o termo da energia cinética de (9.15) pela energia cinética de (9.12), calculamos,

$$\sum_i e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} [-U_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + E_0 + U(\mathbf{r}) - E(\mathbf{k})] \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = 0 . \quad (9.16)$$

Agora multiplicando esta equação com $\psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) = \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ e integrando sobre o volume do cristal obtemos,

$$\begin{aligned} [E(\mathbf{k}) - E_0] \sum_{i,j} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) dV \\ = \sum_{i,j} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) [U(\mathbf{r}) - U_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)] \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) dV . \end{aligned} \quad (9.17)$$

As funções $\phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ e $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ se sobrepõem pouco, mesmo para átomos adjacentes, tal que podemos desprezar os termos $i \neq j$ no lado esquerdo. A soma então corresponde ao número N de sítios na rede. No lado direito não podemos desprezar os termos envolvendo outros sítios, pois mesmo se as funções de onda de sítios adjacentes se sobrepõem pouco, a contribuição da diferencia de potenciais $|U(\mathbf{r}) - U_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)|$ é bem menor para $\mathbf{r} = \mathbf{R}_i$ do que para $\mathbf{r} = \mathbf{R}_j$. Do outro lado, como as funções de onda $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ desaparecem rapidamente, quando $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i| > |\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_i|$, podemos nos concentrar em sítios adjacentes (chamados de \mathbf{R}_m),

$$\begin{aligned} N[E(\mathbf{k}) - E_0] = N \int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) [U(\mathbf{r}) - U_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)] \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) dV \\ + N \sum_{m=\text{adjacente}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_m)} \int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) [U(\mathbf{r}) - U_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)] \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) dV . \end{aligned} \quad (9.18)$$

Agora supomos adicionalmente, que a autofunção ϕ exibe simetria radial correspondendo a um estado s , obtemos para os autovalores da equação de Schrödinger,

$$\begin{aligned} E(\mathbf{k}) = E_0 - \alpha - \gamma \sum_{m \text{ adjacente de } i} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_m)} \\ \text{com } \alpha = \int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) [U_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) - U(\mathbf{r})] \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) dV \\ \text{e } \gamma = \int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) [U_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) - U(\mathbf{r})] \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) dV . \end{aligned} \quad (9.19)$$

A interpretação é a seguinte: A combinação dos átomos numa rede produz um deslocamento de energia α . Além disso, ela gera um desdobramento em uma banda de energias em função de vetor de onda reduzido \mathbf{k} ...

9.1.2 Aproximação para elétrons quase-livres

Aqui supomos um potencial homogêneo agindo sobre os elétrons livres e consideramos a influência da rede periódica como pequena perturbação. O potencial periódico pode ser decomposto em uma serie de Fourier pelos vetores \mathbf{G} da rede recíproca,

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} . \quad (9.20)$$

Por consequência, podemos fazer para as funções de Bloch (9.9) o seguinte chute,

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad \text{com} \quad u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V_c}} \sum_{\mathbf{G}} u_{\mathbf{G}}(\mathbf{k})e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (9.21)$$

onde V_c é o volume do cristal.

Sem potencial periódico, as autofunções seriam aqueles de uma partícula livre,

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V_c}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (9.22)$$

com as autoenergias

$$E_0(\mathbf{k}) = V_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (9.23)$$

Inserindo as funções (9.20) e (9.21) na equação de Schrödinger, obtemos,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{\mathbf{G}''} U_{\mathbf{G}''} e^{i\mathbf{G}''\cdot\mathbf{r}} \right] \frac{1}{\sqrt{V_c}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}'} u_{\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}} = E(\mathbf{k}) \frac{1}{\sqrt{V_c}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} u_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (9.24)$$

$$\frac{1}{\sqrt{V_c}} \sum_{\mathbf{G}'} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}')^2 - E(\mathbf{k}) \right] u_{\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} + \frac{1}{\sqrt{V_c}} \sum_{\mathbf{G}''} U_{\mathbf{G}''} e^{i\mathbf{G}''\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}'} u_{\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} = 0.$$

Multiplicando agora com $\frac{1}{\sqrt{V_c}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$ e integrando sobre o volume do cristal (sabendo $\frac{1}{V_c} \int_{V_c} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} dV = \delta_{\mathbf{G},0}$) obtemos,

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - E(\mathbf{k}) \right] u_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{G}'} U_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} u_{\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) = 0, \quad (9.25)$$

para qualquer valor de \mathbf{G} .

Para estimar a dependência das componentes de Fourier $u_{\mathbf{G}}(\mathbf{k})$ para $\mathbf{G} \neq 0$ inserimos as autoenergias não-perturbadas na equação (9.25) somente considerando, na soma sobre \mathbf{G}' , os termos da primeira ordem perturbativa, isto é, aqueles contendo U_0 ou $u_0(\mathbf{k})$,

$$\frac{\hbar^2}{2m} [(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - k^2] u_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) - U_0 u_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) + U_0 u_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) + U_{\mathbf{G}} u_0(\mathbf{k}) = 0 \quad (9.26)$$

$$u_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) = \frac{U_{\mathbf{G}} u_0(\mathbf{k})}{\frac{\hbar^2}{2m} [k^2 - (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2]}. \quad (9.27)$$

Como os coeficientes de Fourier $U_{\mathbf{G}}$ têm, para $\mathbf{G} \neq 0$, valores pequenos, a função $u_{\mathbf{G}}(\mathbf{k})$ é não negligenciável somente para $k^2 \simeq (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2$ ou seja,

$$-2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} \simeq |\mathbf{G}|^2. \quad (9.28)$$

Queremos agora descobrir o significado deste condição...

Para os coeficientes $u_0(\mathbf{k})$ e $u_{\mathbf{G}}(\mathbf{k})$ obtemos,

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E(\mathbf{k}) \right] u_0(\mathbf{k}) + U_0 u_0(\mathbf{k}) + U_{-\mathbf{G}}(\mathbf{k}) u_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) = 0 \quad (9.29)$$

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E(\mathbf{k}) \right] u_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) + U_{\mathbf{G}} u_0(\mathbf{k}) + U_0(\mathbf{k}) u_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) = 0.$$

Disso segue,

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} k^2 + U_0 - E(\mathbf{k}) \right]^2 = U_{\mathbf{G}} U_{-\mathbf{G}} = 0. \quad (9.30)$$

Como o potencial $U(\mathbf{r})$ é real, $U_{-\mathbf{G}}U_{\mathbf{G}}^*$. Portanto, introduzindo as autoenergias $E_0(\mathbf{k})$ dos elétrons livres (9.23),

$$E(\mathbf{k}) = E_0(\mathbf{k}) \pm |U_{\mathbf{G}}| . \quad (9.31)$$

Sob a influencia do potencial de perturbação periódico encontramos nas superfícies de uma zona de Brillouin um desdobramento de energias. O espectro energético desenvolve um gap proibido. Podemos entender esta observação da maneira seguinte: No cristal todas ondas eletrônicas com vetores de onda terminando numa superfície de uma zona de Brillouin são refletidas por reflexão de Bragg. No exemplo de uma rede unidimensional entendemos, que a superposição de uma onda incidente ($k = n\pi/a$) com a refletida ($k = -n\pi/a$) produz ondas estacionárias de densidade de probabilidade eletrônica ρ sendo proporcional à $\rho_1 \propto \cos^2 n\pi/a$ ou $\rho_2 \propto \sin^2 n\pi/a$. A densidade de carga ρ_1 é máxima no lugar do átomo do sítio, o que corresponde a uma energia de interação aumentada; a densidade ρ_2 é mínima no lugar do átomo. Isso explica o desdobramento.

O modelo de Bloch consegue explicar muitas propriedades de metais, semicondutores e isoladores.

9.1.3 Aplicação à redes ópticas unidimensionais

No seguinte, restringimos nós à um potencial unidimensional, $V(z) = V(z + a)$, agindo sobre (o centro de massa de) átomos. Um tal potencial pode ser gerado por dois feixes de laser de onda plana contrapropagantes com vetores de onda k_L e $-k_L$ e sintonizados ao lado vermelho de uma transição atômica. Nesta situação os átomos são atraídos aos máximos de intensidade luminosa, os anti-nós. Portanto, podemos escrever o potencial como $V(z) = -\frac{V_0}{2}|e^{ik_L z} + e^{-ik_L z}|^2 = -V_0(1 + \cos 2k_L z)$ ou, colocando $K = 2k_L$,

$$V(z) = -2V_0 \cos^2 Kz . \quad (9.32)$$

Na expansão de Fourier, $V(z) = \sum_K U_K e^{iKz}$, este potencial corresponde aos coeficientes de Fourier $U_0 = -V_0$ e $U_{\pm K} = -\frac{V_0}{2}$. Expandimos também a função de onda em ondas planas, $\psi(z) = \sum_q c_q e^{iqz}$, e inserimos essas expansões dentro da equação estacionária de Schrödinger $\hat{H}\psi = \varepsilon\psi$, obtemos,

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \sum_K U_K e^{iKz} \right] \sum_q c_q e^{iqz} = \varepsilon \sum_q c_q e^{iqz} . \quad (9.33)$$

Definindo $q = k + nK$, onde $k \in [-K/2, K/2]$ e $n \in \mathbb{Z}$,

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (nK + k)^2 - V_0 \right] c_{nK+k} - \frac{1}{2}V_0 c_{nK+k-K} - \frac{1}{2}V_0 c_{nK+k+K} = \varepsilon c_{nK+k} . \quad (9.34)$$

Em notação matricial,

$$\mathbf{M}\mathbf{c} = \varepsilon\mathbf{c} . \quad (9.35)$$

onde a matriz fica em torno de $n = \dots, -1, 0, +1, \dots$:

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \ddots & & & & \\ & \frac{\hbar^2}{2m}(k-K)^2 - V_0 & -\frac{1}{2}V_0 & & \\ & -\frac{1}{2}V_0 & \frac{\hbar^2}{2m}k^2 - V_0 & -\frac{1}{2}V_0 & \\ & & -\frac{1}{2}V_0 & \frac{\hbar^2}{2m}(k+K)^2 - V_0 & \\ & & & & \ddots \end{pmatrix} \quad \text{com} \quad \mathbf{c} = \begin{pmatrix} \vdots \\ c_{k-K} \\ c_k \\ c_{k+K} \\ \vdots \end{pmatrix} . \quad (9.36)$$

Para potenciais rasos, $V_0 \ll \hbar^2 K^2/2m$, podemos desprezar os coeficientes V_0 na Eq. (9.34) e achamos,

$$\varepsilon \approx \hbar^2 q^2/2m . \quad (9.37)$$

Do outro lado, olhando *no fundo* de potenciais profundos, $V_0 \gg \hbar^2 K^2/2m$, podemos aproximar harmonicamente o potencial por $V(z) \approx -2V_0 + \frac{m}{2}\omega^2 z^2$ com $\omega = K\sqrt{V_0/m} = \hbar^{-1}\sqrt{2V_0 E_r}$. Para este caso esperamos,

$$\varepsilon \approx -2V_0 + \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) . \quad (9.38)$$

O espectro exato de autovalores ε pode ser calculado determinando numericamente os autovalores da matriz (9.36) para a primeira zona de Brillouin, $k \in [-K/2, K/2]$, e os limites de cima são verificados.

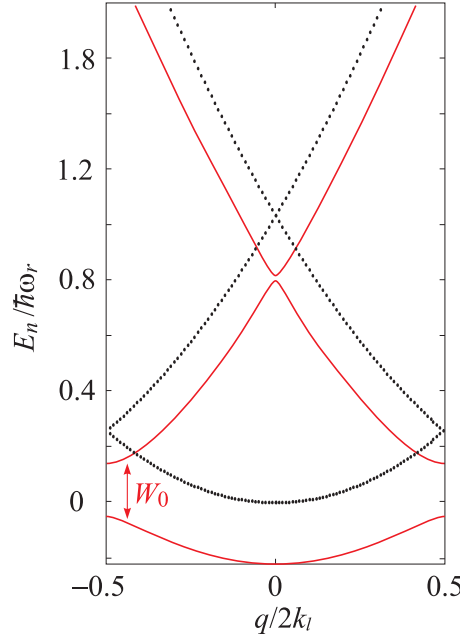


Figura 9.1: (Linha vermelha contínua) Bandas de Bloch. (Linha preta pontilhada) Sem potencial, $V_0 = 0$. Os parâmetros são $\omega_r = (2\pi) 20$ kHz, $\omega_{ho} = (2\pi) 12$ kHz, $\lambda_L = 689$ nm e $V_0 = 0.2\hbar\omega_r$.

Para estimar a largura da banda proibida, cortamos uma matriz 2×2 dentro da matriz \mathbf{M} e desprezamos o seu acoplamento com as outras,

$$\mathbf{M}_s = \begin{pmatrix} \frac{\hbar^2}{2m}(k-K)^2 - V_0 & -\frac{1}{2}V_0 \\ -\frac{1}{2}V_0 & \frac{\hbar^2}{2m}k^2 - V_0 \end{pmatrix} , \quad (9.39)$$

com $k = \frac{1}{2}K$. Os autovalores são $\varepsilon = \frac{\hbar^2 K^2}{m} - V_0 \pm \frac{V_0}{2}$, isto é, o band gap é $\Delta\varepsilon = V_0$.

O procedimento deve ser generalizado para condensados tomando em conta a energia do campo médio. O teorema de Bloch diz, que a equação de Schrödinger pode ser resolvida para qualquer *estado de Bloch*. Estes são superposições de estados de momento de onda plana [1],

$$\psi_k(z) = e^{ikz} u_k(z) , \quad (9.40)$$

com $u_k(z) = u_k(z + a)$.

O requerimento que $\psi(z)$ satisfaz a equação de Schrödinger é equivalente à condição que \mathbf{c} satisfaz uma equação de autovalores. Deixe \mathbf{T} ser a matriz dos autovetores de \mathbf{M} e \mathbf{D} a matriz

diagonal dos autovalores: $\mathbf{M} = \mathbf{U}^{-1}\mathbf{D}\mathbf{U}$ dá $\mathbf{D}\mathbf{U}\mathbf{c} = \varepsilon\mathbf{U}\mathbf{c}$, tal que $\mathbf{U}\mathbf{c}$ podem ser entendidos como autovetores.

Alternativamente, definimos $d_{nK+k} \equiv c_{nK+k+K}/c_{nK+k}$, então Eq. (9.34) fica

$$d_{nK+k-K} = \frac{V_0}{\frac{\hbar^2}{m}(nK+k)^2 - 2\varepsilon - V_0(2 + d_{nK+k})} . \quad (9.41)$$

9.2 Oscilações de Bloch

A *oscilação de Bloch* é um fenômeno da física do estado sólido. Se trata da oscilação de uma partícula (por exemplo, um elétron) confinado num potencial periódico (por exemplo, um cristal), quando uma força constante age sobre ele. Enquanto esse fenômeno está muito difícil observar em cristais reais devido ao espalhamento de elétrons por defeitos da rede, ele foi observado em superredes de semicondutores, em *junções de Josephson* ultrafinas e com átomos frios em redes ópticas [10, 15].

Vamos primeiro mostrar um tratamento simples para elétrons sujeito à um campo elétrico constante E . A equação de movimento unidimensional é,

$$\hbar \frac{dk}{dt} = -eE , \quad (9.42)$$

com a solução,

$$k(t) = k(0) - \frac{eE}{\hbar} t . \quad (9.43)$$

A velocidade v do elétron é dada por,

$$v(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{d\mathcal{E}}{dk} , \quad (9.44)$$

onde $\mathcal{E}(k)$ denota a *relação de dispersão* para uma dada banda de energia. Supõe, que essa tem a seguinte forma (tight-binding limit),

$$\mathcal{E} = A \cos ak , \quad (9.45)$$

onde a é o parâmetro da rede e A uma constante. Então, $v(k)$ é dado por,

$$v(k) = -\frac{Aa}{\hbar} \sin ak , \quad (9.46)$$

e a posição do elétron por,

$$x(t) = \int v(k(t)) dt = -\frac{A}{eE} \cos \left(\frac{aeE}{\hbar} t \right) . \quad (9.47)$$

Isto mostre, que o elétron está oscilando no espaço real. A frequência das oscilações é dada por,

$$\omega_B = \frac{ae|E|}{\hbar} . \quad (9.48)$$

Átomos neutros numa rede podem ser acelerados por gravitação. Neste caso, simplesmente substituímos a força elétrica $-eE$ no cálculo acima pela força gravitacional mg , e obtemos o resultado,

$$\omega_B = \frac{mg\lambda_L}{2\hbar} , \quad (9.49)$$

com o comprimento de onda do laser retrorefletido $\lambda_L = 2a$ fazendo a onda estacionária.

To trace the matter wave dynamics, we start from the time-dependent Schrödinger equation with the same periodic potential. We now expand the time-dependent wave function into plane waves. Inserting this ansatz into Schrödinger equation, one obtains a set of equations for the expansion coefficients c_n , which can be simulated on a computer.

Now, we additionally allow for an external force, whose potential can be added to the Schrödinger potential. The additional term can be remove by a transformation into a moving frame, which modifies the equations of motion for the momentum population amplitudes c_n . particle at rest in a standing light wave sujeito a força externa,

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\psi}}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \hat{\psi}}{\partial x^2} + \frac{\hbar W_0}{2} \sin(2k_l x) \hat{\psi} - mgx \hat{\psi} \quad (9.50)$$

The additional term containing the Bloch oscillation frequency ν_b increases linearly in time. As time goes on, a resonance is crossed at $t = -n\tau_b$, and the crossing is periodically repeated at each $n = -1, -2, 0, \dots$. By plotting the matter wave momentum in the lab frame, we see that, every time the resonance is crossed, the momentum suffers an inversion corresponding to a reflection of its motion. expand into plane (Bloch) waves with $|c_n(t)|^2$ momentum state population [17, 18],

$$\hat{\psi}(x, t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n(t) e^{2ink_l x} \cdot e^{imgxt/\hbar} \quad (9.51)$$

transform into moving frame, time-dependent solution with the usual recoil frequency $\omega_r = \frac{\hbar k_l^2}{2m}$ and

$$\nu_b = \frac{g}{\omega_r} . \quad (9.52)$$

the equation of motion now reads,

$$\frac{dc_n}{dt} = -4i\omega_r(n + \nu_b t)^2 c_n + \frac{W_0}{2}(c_{n+1} - c_{n-1}) \quad (9.53)$$

center-of-mass momentum

$$\langle p \rangle_{lab} = \sum_n n |c_n(t)|^2 + \nu_b t \quad (9.54)$$

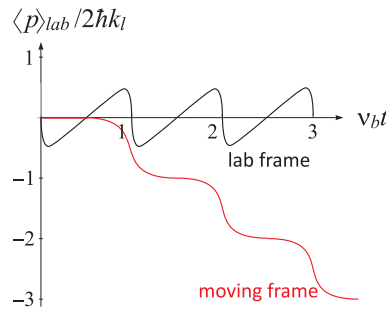


Figura 9.2: Dinâmica de ...

Here is another pictorial representation of the Bragg reflection process. The request of commensurability of the de Broglie and optical wavelengths is equivalent to saying, that the momentum of the matter wave equals the single photon recoil momentum. Or in other words, the matter wave is at the edge of a Brillouin zone. Indeed, the free particle dispersion relation

is distorted due to the periodicity of the standing wave potential, such that a band gap opens. As a consequence, instead of being accelerated without limits, the atom enters the second Brillouin zone, which is equivalent to say that it's reflected to the other side of the Brillouin zone.

But what do we actually mean, when we say the matter wave *interacts* with the standing light wave? Well, this requires that the atom has an internal transition able to scatter photons from the light beams. As any absorption and emission process transfers a recoil momentum to the atom, we can picture the process as a Raman process: A photon is absorbed from the left-going laser beam and reemitted into the right-going. This transfers twice the 1-photon recoil momentum to the atom, which explains the Bragg reflection.

Of course, there are some conditions that need to be satisfied in order to observe Bloch oscillations. The momentum transfer is efficient in the adiabatic rapid passage (ARP) regime characterized by the conditions $2(\nu_b/\omega_r) \ll (W_0/4\omega_r)^2 \ll 16$. The first condition can then be read as the force driving the atoms to perform Bloch oscillations should be weak enough to prevent interband transitions, which ensures the adiabaticity of the process. The other condition requires the optical lattice to be sufficiently weak, so that the dynamics involves only two adjacent momentum states at a time and the transfer between the two is successful.

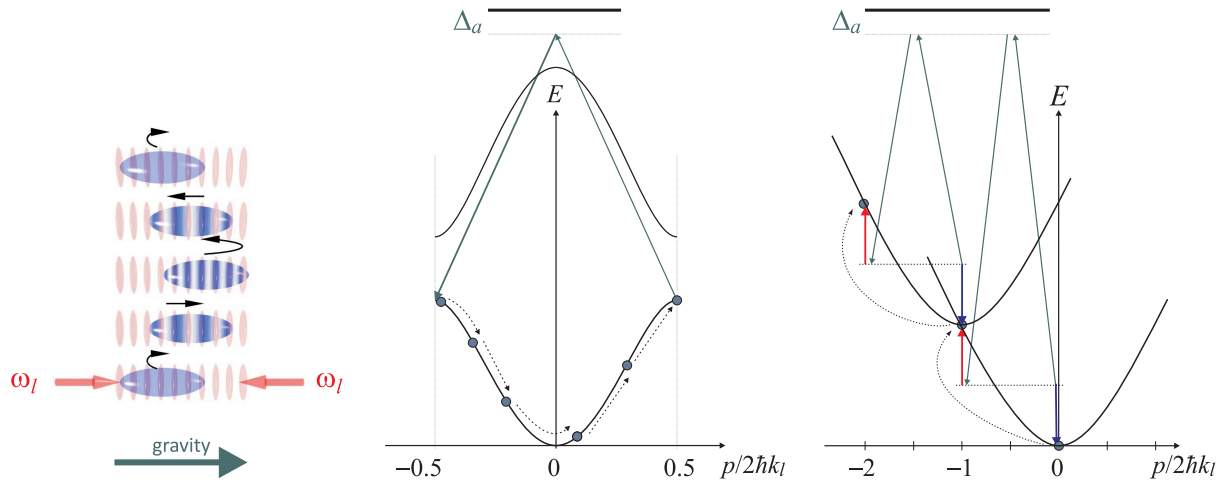


Figura 9.3: Dinâmica de ...

9.2.1 Funções de Wannier

Para aprender sobre o *tunelamento Landau-Zener*, as *escadas de Wannier* consultar [9, 23]. Resolva o Exc. 9.3.1.1.

9.2.2 Perspectivas: Redes ópticas três-dimensionais e o isolador de Mott

9.3 Exercícios

9.3.1 Sistemas periódicos

9.3.1.1 Ex: Aproximação gaussiana para função de Wannier

Considere uma onda estacionária de luz produzindo um potencial dipolar da forma $V(x) = W_0 \sin^2(kx) = \frac{W_0}{2} - \frac{W_0}{2} \cos 2kx$ com $W_0 \gg E_r = (\hbar k)^2/2m$.

- Aproxima o potencial de um único sítio em torno de $x = 0$ por um potencial harmônico.
- Calcule para qual profundidade do potencial dipolar o potencial aproximado suporta pelo menos um estado ligado.
- Calcule o espaçamento dos níveis e o comprimento do oscilador harmônico a_{ho} .
- Use o estado fundamental apropriadamente normalizado deste oscilador harmônico como aproximação para a função de Wannier $\omega_{0,0}(x)$. Assume a mesma profundidade da rede em todas as direções de uma rede cúbica 3D. Derive a formula $U^{3d} = \frac{8}{\pi} k a_d \left(\frac{W_0}{E_r} \right)^{3/4}$ a partir de

$$U^{3D} = g^{3D} \int \omega_{(0,0)}^4(x, y, z) d^3 r$$

com $g^{3D} = \frac{4\pi\hbar a_d}{m}$.

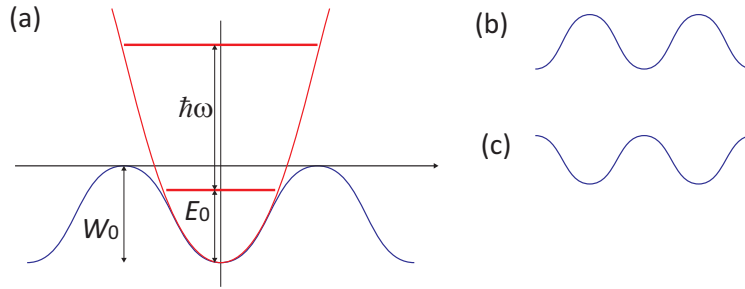


Figura 9.4: (a) Aproximação de um potencial periódico por um potencial harmônico. (b-c) Um potencial periódico infinito deve ser considerado como livre ou confinante?

9.3.1.2 Ex: Perturbative treatment of a weak lattice

A weak lattice potential with $V_0 < E_r$ can be treated in perturbation theory to motivate the resulting opening of a gap in the refolded energy parabola. The unperturbed Hamiltonian $\hat{H}_0 = p^2/2m$ contains only the kinetic energy and the perturbation is $V(x) = V_0 \sin^2(kx) = \frac{1}{2}V_0 - \frac{1}{4}V_0(e^{2ikx} + e^{-2ikx})$.

- Calculate $\hat{V}(x)\phi_p(x)$ and show that $\langle\phi_{p\pm\hbar k}|\hat{V}|\phi_p\rangle$ are the only non-zero matrix elements of the perturbation $V(x)$ between the eigenstates of \hat{H}_0 (which are the orthonormal plane waves $\phi_p = e^{ipx/\hbar}$). Neglect the constant term of the potential, which only yields a global energy shift.
- This coupling is relevant around those momenta p , where ϕ_p has the same energy $\phi_{p+\hbar k}$ or $\phi_{p-\hbar k}$. Show that these momenta are $p = \mp\hbar k$.
- Consider the perturbed system restricted to the basis $\{|p = -\hbar k\rangle, |p = +\hbar k\rangle\}$ and give the Hamiltonian as 2x2 matrix.
- Diagonalize the matrix and consider the difference of the eigenenergies. Use them to estimate the size of the gap, that the lattice opens between the two lowest bands.
- Calculate the eigenstates and interpret them by comparing the probability density to the lattice potential.

Referências Bibliográficas

- [1] N. W. Ashcroft and D. N. Mermin, *Solid state physics*, Hartcourt College Publishers, 1976.
- [2] P. W. Atkins and R. S. Friedman, *Molecular quantum mechanics*, Oxford University Press, 1997.
- [3] C. M. Bender, S. Boettcher, and P. N. Meisinger, *Pt-symmetric quantum mechanics*, J. Math. Phys. **40** (1999), 2201, \odot .
- [4] C. M. Bender, Brody, and P. N. Jones, *Complex extension of quantum mechanics*, Phys. Rev. Lett. **89** (2002), 270401, \odot .
- [5] Léon Brillouin, *La mécanique ondulatoire de schrödinger: une méthode générale de résolution par approximations successives*, Comptes Rendus de l'Academie des Sciences **183** (1926), 24.
- [6] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Lao, *Quantum mechanics*, 1, vol. 1 & 2, 1977, Dedalus: 530.12 C678q v.1 e.1.
- [7] W. Demtröder, *Atoms, molecules and photons: An introduction to atomic- molecular- and quantum physics*, Springer, 2006.
- [8] David J. Griffiths, *Introduction to quantum mechanics*, Pearson Prentice Hall, New Jersey, 2005.
- [9] L. Guidoni and P. Verkerk, *Optical lattices: Cold atoms ordered by light*, J. Opt. B: Quantum Semiclass. Opt. **1** (1999), R23, \odot .
- [10] T. Hartmann, F. Keck, H. J. Korsch, and S. Mossmann, *Dynamics of bloch oscillations*, New J. Phys. **6** (2004), 2.
- [11] K. Kopitzky, *Einführung in die festkörperphysik*, Teubner, 1986.
- [12] Hendrik A. Kramers, *Wellenmechanik und halbzahlige quantisierung*, Zeitschrift für Physik **39** (1926), 828.
- [13] I.N. Levine, *Quantum chemistry 5th ed.*, Prentice-Hall Of India Pvt. Limited, 2006.
- [14] R. Loudon, *The quantum theory of light*, Clarendon Press Oxford, 1982.
- [15] N. Marzari, A. A. Mostofi, J. R. Yates, I. Souza, and D. Vanderbilt, *Maximally localized wannier functions: Theory and applications*, Rev. Mod. Phys. **84** (2012), 1419.
- [16] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*, Phys. Rev. Lett. **77** (1996), 3865.
- [17] M. Samoylova, N. Piovella, D. Hunter, G. Robb, R. Bachelard, and Ph. W. Courteille, *Mode-locked bloch oscillations in a ring cavity*, Laser Phys. Lett. **11** (2014), 126005.
- [18] M. Samoylova, N. Piovella, G. Robb, R. Bachelard, and Ph. W. Courteille, *Synchronisation of bloch oscillations by a ring cavity*, Opt. Exp. **23** (2015), 14823.

- [19] W. R. Theis, *Grundzüge der quantentheorie*, Teubner Studienbücher, 1985.
- [20] L. H. Thomas, *Nature* **117** (1926), 514, \odot .
- [21] J. Vanier and C. Audoin, *The quantum physics of atomic frequency standards*, Adam Hilger, Bristol and Philadelphia, 1989, Dedalus: 539.7 V258q v.1.
- [22] Gregor Wentzel, *Eine verallgemeinerung der quantenbedingungen für die zwecke der wellenmechanik*, *Zeitschrift für Physik* **38** (1926), 518.
- [23] Biao Wu and Qian Niu, *Nonlinear landau-zener tunneling*, *Phys. Rev. A* **61** (2000), 023402, \odot .

Índice Remissivo

- álgebra de Lie, 15
- absorção, 90
- acoplamento **jj**, 64
- acoplamento **LS**, 64
- anel não-comutativo, 15
- ansatz, 4
- anti-comutador, 16
- aproximação da onda rotativa, 88
- aproximação dipolar, 89
- auto-consistência, 136
- autofunção, 16
- autovalor, 16
- autovetor, 16
- Baker-Hausdorff
 - formula de, 46
- base, 16
- Biot-Savart
 - lei de, 104
- Bloch
 - estado de, 164
 - Felix, 12
 - função de, 160
 - oscilação de, 165
 - teorema de, 159
 - vetor de, 12
- Bohr
 - Niels, 3
 - raio de, 98
- Boltzmann
 - distribuição de, 90
 - lei de, 91
 - Ludwig, 90
- Born
 - Max, 6, 10
- boson, 124
- bra, 10
- Bremsstrahlung, 148
- Brillouin
 - Léon, 77
 - zona de, 160
- CCOC, 19
- Clebsch-Gordan
 - coeficiente de, 63
- coeficientes de Einstein, 92
- coerente
 - estado, 47
- colisão, 50
- completeza, 16
- Compton
 - comprimento de onda, 107
- comutador, 9, 16
- conjugação da carga, 24
- conjunto completo de operadores comutandos, 19
- conservação
 - lei de, 23
- conservação da carga, 24
- conservação da paridade, 24
- constante do movimento, 23
- continuidade
 - equação de, 6
- contraste, 39
- correspondência
 - princípio de, 28
- Coulomb
 - potencial de, 104
- Darwin
 - Sir Charles Galton, 107
- de Broglie
 - Louis, 4
- decoerência, 14
- degenerescência, 17
- Demócrito, 3
- densidade dos estados, 88
- descida
 - operador de, 59
- desdobramento hiperfino, 109
- determinante de Slater, 126
- Dirac
 - equação de, 102
 - Paul, 10, 60, 102
- dispersão
 - relação de, 165
- efeito Paschen-Back da estrutura hiperfina, 118
- efeito Paschen-Goudsmith, 118

- efeito Zeeman anômalo, 116
- efeito Zeeman da estrutura hiperfina, 118
- efeito Zeeman normal, 116
- Ehrenfest
 - Paul, 9
 - teorema de, 9, 13, 28
- emissão induzida, 90
- equação azimutal, 56
- equação polar, 56
- Erwin
 - Schrödinger, 27
- espaço de momento linear, 25
- espaço de posição, 25
- espaço vetorial, 10, 15
- estrutura fina, 102
 - constante da, 102
- fóton, 45
- fônon, 45
- fator de intervalo, 110
- fator de Landé, 118
- fator- g , 104
- Fermi
 - energia de, 136
 - Enrico, 89
- fermion, 124
- flutuação do vácuo, 43
- Fock
 - estado de, 42
 - Vladimir Aleksandrovich, 42, 101
- frequência de Rabi, 84
- frequência generalizada de Rabi, 84
- Fresnel
 - formula de, 40
- função de estado, 9
- função de onda, 6, 9
- funcional da densidade
 - teoria do, 138
- gás de Fermi
 - modelo do, 135
- Galilei boost, 24
- Gedankenexperiment, 24
- giromagnética
 - razão, 104
- Glauber
 - estado de, 47
 - formula de, 46
 - Roy, 46
- graus de liberdade, 19
- Gross-Pitaevskii
 - equação de, 87
- hélio, 129
- Hamilton
 - operador de, 9
- hamiltoniano, 9
- harmônicos esféricos, 56
- Hartree
 - Douglas Rayner, 136
 - método de, 137
- Hartree-Fock
 - método de, 137
- Hartree-Fock irrestrito, 147
- hermitiano
 - operador, 11, 15
- Hilbert
 - espaço de, 11, 15, 16
- hiperfina
 - estrutura, 109
- homogeneidade do espaço, 24
- homogeneidade temporal, 23
- imagem de Heisenberg, 27
- imagem de interação, 27, 85
- imagem de Schrödinger, 27
- incerteza
 - relação de, 20
- intercâmbio
 - degenerescência de, 124
 - energia de, 130
 - simetria de, 124
- intervalo
 - regra de, 110
- inversão da paridade, 24
- irreduzível
 - elemento da matriz, 119
- isotropia espacial, 24
- Josephson
 - junções de, 165
- kernel, 25
- ket, 10
- Klein-Gordon
 - equação de, 5
- Kramers
 - Hendrik Anthony, 77

- Laguerre
 - Edmond, 99
 - equação diferencial associada de, 99
- Lamb
 - deslocamento de, 109
 - Willis Eugene, Jr., 109
- Landé
 - fator de, 116
- Landau-Zener
 - tunelamento, 167
- Legendre
 - Adrien-Marie, 56
- Leucipo, 3
- localização
 - energia de, 34
- método variacional, 76
- magneton de Bohr, 104
- magneton nuclear, 109
- matriz \mathcal{T} de espalhamento, 38
- matriz S de espalhamento, 38
- matriz de transição dipolar, 89
- mecânica das matrizes, 12
- mecânica das ondas, 12
- medida quântica, 13
- Mie
 - espalhamento de, 65
- momento
 - espaço de, 7
 - primeiro, 7
- momento angular orbital, 22, 58
- momento de inércia, 58
- momento dipolar, 60
- Monte-Carlo da função de onda
 - simulações de, 87
- número
 - estado de, 42
- número quântico, 34
 - bom, 31
- número quântico do momento angular, 56
- número quântico magnético, 56
- número quântico principal, 98
- Newton
 - lei de, 9
 - método de, 86
- Noether
 - teorema de, 23
- normalização, 6, 10
- observável, 11
- onda
 - equação de, 4
- operador, 11
- orto-hélio, 130
- ortogonal
 - estado, 16
- ortogonalização de Schmidt, 17
- oscilador
 - harmônico, 41
- oscilador harmônico, 41
- para-hélio, 130
- paridade, 19
- Paschen-Back
 - efeito, 117
- Pauli
 - matriz de, 12, 60
 - Wolfgang, 12
- perturbação dependente do tempo
 - teoria de, 85
- perturbação independente do tempo
 - teoria de, 71
- Planck
 - Max, 3
- polinômios de Laguerre, 99
- polinômios de Legendre, 56
- ponto zero
 - energia do, 34
- potencial centrífugo, 57
- precessão de Thomas, 104
- princípio de
 - correspondência, 13
- princípio forte de exclusão de Pauli, 126
- princípio fraco de exclusão de Pauli, 126
- princípio de incerteza, 34
- probabilidade
 - carga de, 6
 - corrente de, 6
 - densidade de, 6
 - distribuição de, 6
 - fluxo de, 40
 - onda de, 6
- problema de dois corpos, 53
- produto escalar, 16
- projeção da função de onda, 13
- projeto, 12
- quadrupolar

- constante de interação elétron-núcleo, 111
 - interação, 110
- quantização
 - primeira, 49
 - segunda, 49
- Rayleigh
 - fração de, 76
 - John William Strutt, 3. Baron, 76
- Rayleigh-Ritz
 - método de, 77
- reciproca
 - rede, 160
- redução do estado, 13
- reflexão, 40
- reflexão quântica, 39
- regra de Hund, 148
- regra de ouro de Fermi, 89
- regra de seleção, 120
- representação, 9
- reservatório, 13
- reverso do tempo, 24
- rotor rígido, 58
- Runge-Kutta
 - método de, 86
- Schrödinger
 - equação de, 4
 - gato de, 14
- Schwartz
 - inigualdade de, 20
- secular
 - determinante, 75
 - equação, 74
- simetrizada
 - função de onda, 124
- sistema periódico dos elementos, 148
- Slater
 - John Clarke, 126
- Sommerfeld
 - Arnold Johannes Wilhelm, 108
- spin, 60
- spin-órbita
 - interação, 103
- Stark
 - efeito quadrático de, 119
 - Johannes Nikolaus, 119
- Stark linear
 - efeito, 75, 119
- Stark quadrático
 - efeito, 75, 119
- steepest descent, 86
- Stern-Gerlach
 - experimento de, 60
- subida
 - operador de, 59
- superposição
 - principio de, 9
- Thomas
 - Llewellyn, 104
- Thomas-Fermi
 - modelo de, 136
- transformação, 18
- transformação θ , 24
- transformação de simetria, 23
- transição elétrica dipolar, 89
- transição quadrupolar, 89
- translação
 - operador de, 20
- transmissão, 40
- troca
 - integral de, 134
 - operador de, 146
- unitária
 - transformação, 20
- unitário
 - operador, 16, 20
- valor esperado, 8
- variável dinâmica, 11
- virial
 - teorema, 101
- von Neumann
 - John, 13
 - postulado de, 13
- Wannier
 - escadas de, 167
- Wentzel
 - Gregor, 77
- Werner
 - Heisenberg, 27
- Wigner
 - Eugene Paul, 119
- Wigner-Eckart
 - teorema de, 119

WKB

aproximação, 77

Zeeman

desdobramento, 115

Pieter, 115