$$p = -e\left(\langle 0| + e\mathcal{E}\sum_{i\neq 0}\frac{\langle 0|\hat{x}|i\rangle\langle i|}{E_{00}-E_{0i}}\right)\hat{x}$$

$$\left(|0\rangle + e\mathcal{E}\sum_{i\neq 0}\frac{\langle i|\hat{x}|0\rangle}{E_{00}-E_{0i}}|i\rangle\right)$$

$$= -e\langle 0|\hat{x}|0\rangle$$

$$-e^2\mathcal{E}\sum_{i\neq 0}\frac{\langle 0|\hat{x}|i\rangle\langle i|\hat{x}|0\rangle}{E_{00}-E_{0i}}$$

$$-e^2\mathcal{E}\sum_{i\neq 0}\frac{\langle i|\hat{x}|0\rangle\langle 0|\hat{x}|i\rangle}{E_{00}-E_{0i}} + O(\mathcal{E}^2)$$

$$= -e\langle 0|\hat{x}|0\rangle + 2e^2\mathcal{E}\sum_{i\neq 0}\frac{|\langle i|\hat{x}|0\rangle|^2}{E_{0i}-E_{00}} + O(\mathcal{E}^2)$$

se $\langle 0|\hat{x}|0\rangle = 0$,

$p = \alpha E$, com

$$\alpha = 2e^2\sum_{i\neq 0}\frac{|\langle i|\hat{x}|0\rangle|^2}{E_{0i}-E_{00}} > 0$$

Aplicaremos esta fórmula a um caso particular

Também podemos aplicar o teorema de Hellmann-Feynman

$$P = -\langle \psi_{GS} | \frac{\partial \hat{H}_\varepsilon}{\partial \varepsilon} | \psi_{GS} \rangle$$

$$= -e \langle \psi_{GS} | \hat{x} | \psi_{GS} \rangle$$

Considere-se $E_{GS} = \langle \psi_{GS} | \hat{H}_\varepsilon | \psi_{GS} \rangle$

$|\psi_{GS}\rangle$ como vimos, depende de ε

$$\left(|\psi_{GS}\rangle = |0\rangle + e\varepsilon \sum_{i \neq 0} \frac{\langle i | \hat{x} | 0 \rangle}{E_{00} - E_{0i}} |i\rangle \right.$$, em primeira ordem em ε)

Mas
$$\frac{\partial E_{GS}}{\partial \varepsilon} = \frac{\partial \langle \psi_{GS}|}{\partial \varepsilon} \underbrace{\hat{H}_\varepsilon |\psi_{GS}\rangle}_{= E_{GS} |\psi_{GS}\rangle} + \langle \psi_{GS} | \frac{\partial \hat{H}_\varepsilon}{\partial \varepsilon} | \psi_{GS} \rangle + \underbrace{\langle \psi_{GS} | \hat{H}_\varepsilon}_{= E_{GS} \langle \psi_{GS}|} \frac{\partial |\psi_{GS}\rangle}{\partial \varepsilon}$$

$$= E_{GS} \left(\frac{\partial \langle \psi_{GS}|}{\partial \varepsilon} |\psi_{GS}\rangle + \langle \psi_{GS} | \frac{\partial |\psi_{GS}\rangle}{\partial \varepsilon} \right) + \langle \psi_{GS} | \frac{\partial \hat{H}_\varepsilon}{\partial \varepsilon} | \psi_{GS} \rangle$$

$$= E_{GS} \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \Big(\underbrace{\langle \psi_{GS} | \psi_{GS} \rangle}_{=1} \Big) + \langle \psi_{GS} | \frac{\partial \hat{H}_{\mathcal{E}}}{\partial \mathcal{E}} | \psi_{GS} \rangle$$

$$= \langle \psi_{GS} | \frac{\partial \hat{H}_{\mathcal{E}}}{\partial \mathcal{E}} | \psi_{GS} \rangle = e \langle \psi_{GS} | \hat{x} | \psi_{GS} \rangle$$

$$= -p$$

ou seja $p = -\dfrac{\partial E_{GS}}{\partial \mathcal{E}}$

Em segunda ordem:

$$E_{GS} = E_{00} + e\mathcal{E} \langle 0 | \hat{x} | 0 \rangle + e^2 \mathcal{E}^2 \sum_{i \neq 0} \frac{|\langle i | \hat{x} | 0 \rangle|^2}{E_{00} - E_{0i}}$$

$$p = -\frac{\partial E_{GS}}{\partial \mathcal{E}} = -e \langle 0 | \hat{x} | 0 \rangle + 2e^2 \mathcal{E} \sum_{i \neq 0} \frac{|\langle i | \hat{x} | 0 \rangle|^2}{E_{0i} - E_{00}},$$

a mesma expressão obtida antes.

Nota: Quando é que $\mathcal{E}$ é pequeno? Depende do problema

OH: $e\mathcal{E} a \ll \hbar\omega_0$ em que $\frac{1}{2} m \omega_0^2 a^2 = \hbar\omega_0$, $a = \left(\frac{\hbar}{m\omega_0}\right)^{1/2}$

$e\mathcal{E} \left(\frac{\hbar}{m\omega_0}\right)^{1/2} \ll \hbar\omega_0$

AH: $e\mathcal{E} a_B \ll \dfrac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_B}$ $a_B \to$ Raio de Bor, $\mathcal{E} \ll \underbrace{\dfrac{e}{8\pi\varepsilon_0 a_B^2}}_{\text{Campo Coulomb}}$

etc...

Teoria de perturbações independentes do tempo para estados degenerados

A tentativa de aplicar as fórmulas deduzidas atrás a estados falha porque os denominadores na expressão para a amplitude da correção de 1ª ordem da função de onda se torna infinita, i.e.

$$|\psi_1\rangle = \sum_{i \neq j} \frac{\langle i|\hat{V}|j\rangle}{E_{0j} - E_{0i}} |i\rangle$$

$= 0$ se existir algum $E_{0i} = E_{0j}$!

Mas note-se que nesse caso, ao nível de energia E_{0j} correspondem m estados degenerados $|jr\rangle$ $(r = 1, \dots, m)$ com a mesma energia. Assim tomamos:

$$|\psi_0\rangle = \sum_{r=1}^{m} a_{jr} |jr\rangle$$ como estado de ordem 0 com energia E_{0j}

De novo, temos

$$\hat{H}_0 |\psi_1\rangle + \hat{V}|\psi_0\rangle = E_{0j}|\psi_1\rangle + E_{1j}|\psi_0\rangle$$

com $Re\langle\psi_1|\psi_0\rangle = 0$, como antes

Tomando o produto escalar da equação anterior com $\langle js|$ $(s = 1, \dots, m)$, temos:

$$\underbrace{\cancel{\langle js|\hat{H}_0}|\psi_1\rangle}_{= E_{0j}\langle js|} + \sum_{r=1}^{m} \langle js|\hat{V}|jr\rangle \alpha_{jr}$$

$$= E_{0j}\cancel{\langle js|\psi_1\rangle} + E_{1j}\langle js|\psi_0\rangle \Leftrightarrow$$

$$\sum_{r=1}^{m} \langle js|\hat{V}|jr\rangle \alpha_{jr} = E_{1j} \sum_{r=1}^{m} \underbrace{\langle js|jr\rangle}_{=\delta_{sr}} \alpha_{jr}$$

$$\Leftrightarrow \sum_{r=1}^{m} \langle js|\hat{V}|jr\rangle = E_{1j}\, \alpha_{js}$$

Problema de valores próprios no subespaço dos níveis degenerados. Equação secular terá E_{1jr} ($r=1,\dots,m$) soluções, ñ necessariamente todas distintas (degenerescência pode ser só parcialmente levantada pela perturbação)

Ou seja, de facto teremos $|\psi^a_{0j}\rangle$ ($a=1,\dots,m$) estados próprios que poderemos usar na expansão perturbativa.

Após a diagonalização, ficamos com:

$$|\varphi^a_{0j}\rangle = \sum_{r=1}^{m} \alpha^a_{jr}\,|jr\rangle$$

$(a = 1, \ldots, m)$,

a, índice usado para distinguir dos estados $|jr\rangle$...

estados que são soluções do problema de autovalores considerado abaixo. Note-se, como escrevemos acima que estes estados podem não ter todos energias distintas.

Caixa: Ordens superiores ($\times$)

material mais avançado, não está incluído no programa e não sairá no teste ou exame...

Escrevemos agora:

$$|\varphi^a_{1j}\rangle = \sum_{a'} c^{aa'}_{j}\,|\varphi^{a'}_{0j}\rangle + \sum_{\substack{j'\neq j\\ r'}} a^{a}_{j'r'}\,|j'r'\rangle$$

(com $c^{aa}_j = 0$)

Temos $\langle \varphi^a_{0j}|\varphi^a_{1j}\rangle = 0$ e

$$\langle \ell s|\varphi^a_{1j}\rangle = a^a_{\ell s} \quad \ell \neq j$$

Com $\hat{H}_0|\varphi^a_{1j}\rangle + \hat{V}|\varphi^a_{0j}\rangle = E_{1ja}|\varphi^a_{0j}\rangle + E_{0j}|\varphi^a_{1j}\rangle$

Considerando o produto escalar com $|\varphi^b_{0j}\rangle$, vem:

$$\langle \psi_{0j}^{b} | \hat{H}_0 | \psi_{1j}^{a} \rangle + \langle \psi_{0j}^{b} | \hat{V} | \psi_{0j}^{a} \rangle$$

$$\overset{\cancel{E_{0j} \langle \psi_{0j}^{\beta} | \psi_{1j}^{\alpha} \rangle}}{=} E_{1j\alpha} \underbrace{\langle \psi_{0j}^{b} | \psi_{0j}^{a} \rangle}_{= \delta^{ba}} + \cancel{E_{0j} \langle \psi_{0j}^{b} | \psi_{1j}^{a} \rangle}$$

$$\langle \psi_{0j}^{b} | \hat{V} | \psi_{0j}^{a} \rangle = E_{1ja} \delta^{ba}$$

$\downarrow$

mas $\hat{V}$ é diagonal nos $|\psi_{0j}^{a}\rangle$, logo esta equação é uma identidade (é uma repetição do que fizemos atrás mas na linguagem dos $|\psi_{0j}^{a}\rangle$).

Considerando o produto escalar com $\langle ls|$,

$$\langle ls | \hat{H}_0 | \psi_{1j}^{a} \rangle + \langle ls | \hat{V} | \psi_{0j}^{a} \rangle$$

$$\overset{E_{0l} \langle ls | \psi_{1j}^{a} \rangle}{=} E_{1j\alpha} \underbrace{\langle ls | \psi_{0j}^{a} \rangle}_{= 0} + E_{0j} \underbrace{\langle ls | \psi_{1j}^{a} \rangle}_{= a_{ls}^{a}}$$

$$a_{ls}^{a} (E_{0j} - E_{0l}) = \langle ls | \hat{V} | \psi_{0j}^{a} \rangle$$

$$= \sum_{r=1}^{m} \alpha_{jr}^{a} \langle ls | \hat{V} | jr \rangle$$

$$\Leftrightarrow \quad a_{ls}^{a} = \frac{1}{E_{0j} - E_{0l}} \sum_{r=1}^{m} \langle ls | \hat{V} | jr \rangle \alpha_{jr}^{a},$$

em que os coeficientes α_{jr}^{α} foram determinados acima.

Assim

estes coeficientes ñ estão ainda determinados

$$|\phi_{1j}^{a}\rangle = \sum_{\alpha' \neq \alpha} c_j^{aa'} |\phi_{0j}^{a'}\rangle$$

$$+ \sum_{\substack{j' \neq j \\ r'}} \frac{1}{E_{0j} - E_{0j'}} \left(\sum_{r=1}^{m} \langle ls | \hat{V} | jr \rangle \alpha_{jr}^{a} \right) |j'r'\rangle$$

Considerando agora

$$\hat{H}_0 |\phi_{2j}^{a}\rangle + \hat{V} |\phi_{1j}^{a}\rangle = E_{2j\alpha} |\phi_{0j}^{a}\rangle$$

$$+ E_{1ja} |\phi_{1j}^{a}\rangle$$

$$+ E_{0j} |\phi_{2j}^{a}\rangle,$$

tomando o producto com $\langle \phi_{0j}^{\beta}|$, vem:

$$\underbrace{\langle \phi_{0j}^{b} | \hat{H}_0}_{E_{0j} \langle \phi_{0j}^{b}|} \cancel{|\phi_{2j}^{a}\rangle} + \langle \phi_{0j}^{b} | \hat{V} | \phi_{1j}^{a}\rangle = E_{2ja} \underbrace{\langle \phi_{0j}^{b} | \phi_{0j}^{a}\rangle}_{\delta^{ba}}$$

$$+ E_{1j\alpha} \langle \phi_{0j}^{b} | \phi_{1j}^{a}\rangle = c_j^{ab}$$

$$+ E_{0j} \cancel{\langle \phi_{0j}^{b} |} \phi_{2j}^{a}\rangle$$

Isto dá:

$$\langle \psi_{0j}^{b} | \hat{V} | \psi_{1j}^{a} \rangle = E_{2ja}\,\delta^{ba} + E_{1ja}\,c_j^{ab}$$

$$\Leftrightarrow \sum_{a'} c_j^{aa'} \langle \psi_{0j}^{b} | \hat{V} | \psi_{0j}^{a'} \rangle$$

$$+ \sum_{\substack{j' \neq j \\ r'}} \frac{1}{E_{0j} - E_{0j'}} \left(\sum_r \langle j'r' | \hat{V} | jr \rangle \alpha_{jr}^{a} \right)$$

$$\cdot \langle \psi_{0j}^{b} | \hat{V} | j'r' \rangle$$

$$= E_{2ja}\,\delta^{ba} + E_{1ja}\,c_j^{ab}$$

Mas $\langle \psi_{0j}^{b} | \hat{V} | j'r' \rangle = \sum_{r=1}^{m} \bar{\alpha}_{jr}^{b} \langle jr | \hat{V} | j'r' \rangle$

e logo, obtemos:

$$\sum_{a'} c_j^{aa'} \delta^{ba'} E_{1ja'} + \sum_{\substack{j' \neq j \\ r'}} \frac{1}{E_{0j} - E_{0j'}}$$

$$\cdot \left(\sum_r \langle j'r' | \hat{V} | jr \rangle \alpha_{jr}^{a} \right)$$

$$\left(\sum_s \bar{\alpha}_{js}^{b} \langle js | \hat{V} | j'r' \rangle \right)$$

$$= E_{2ja}\,\delta^{ba} + E_{1ja}\, c_j^{ab}$$

$$\Leftrightarrow \sum_{\substack{j' \neq j \\ r'}} \frac{1}{E_{0j} - E_{0j'}} \left(\sum_r \langle j'r' | \hat{V} | jr \rangle \alpha_{jr}^{\alpha} \right) \left(\sum_s \bar{\alpha}_{js}^{\beta} \langle js | \hat{V} | j'r' \rangle \right)$$

$$= E_{2ja}\,\delta^{ba} + c_j^{ab} \left(E_{1ja} - E_{1jb} \right)$$

Para $b=a$, $c_j^{aa} = 0$ e $E_{1ja} - E_{1ja} = 0$

logo

$$E_{2ja} = \sum_{j' \neq j} \frac{1}{E_{0j} - E_{0j'}} \Big| \underbrace{\sum_r \langle j'r' | \hat{V} | jr \rangle \alpha_{jr}^{a}}_{= \langle j'r' | \hat{V} | \varphi_{0j}^{a} \rangle} \Big|^2,$$

$$= \sum_{j' = j} \frac{|\langle j'r' | \hat{V} | \varphi_{0j}^{a} \rangle|^2}{E_{0j} - E_{0j'}},$$ uma gen. da fórmula anterior.

Para $b \neq a$ e com $E_{1ja} \neq E_{1jb}$

$$c_j^{ab} = \frac{1}{E_{1ja} - E_{1jb}} \left[\sum_{j' \neq j} \frac{1}{E_{0j} - E_{0j'}} \cdot \left(\sum_r \langle j'r' | \hat{V} | jr \rangle \alpha_{jr}^{a} \right) \left(\sum_s \bar{\alpha}_{js}^{b} \langle js | \hat{V} | j'r' \rangle \right) \right]$$

o que determina os c_j^{ab} se a degenerescência tiver sido levantada em 1ª ordem...

De outro modo, estes coeficientes só ficam definidos quando a deg. for completamente levantada

FIM da caixa (*)

Aplicação da teoria de perturbações para níveis degenerados

- Efeito Stark para o átomo de H (níveis $n=1,2$)

As funções de onda possíveis $\vec{s}$

$$\psi_{n=1,\, l=0,\, m=0}(r,\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r/a_B}$$

$$\psi_{n=2,\, l=0,\, m=0}(r,\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\left(\frac{1}{2a_B}\right)^{3/2}\left(2-\frac{r}{a_B}\right)e^{-r/2a_B}$$

$$\psi_{n=2,\, l=1,\, m=0}(r,\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\left(\frac{1}{2a_B}\right)^{3/2}\cdot\frac{r}{a_B}\cdot e^{-r/2a_B}\cos\theta$$

$$\psi_{n=2,\, l=1,\, m=\pm 1}(r,\theta,\varphi) = \mp\frac{1}{\sqrt{8\pi}}\left(\frac{1}{2a_B}\right)^{3/2}\frac{r}{a_B}\, e^{-r/2a_B} \cdot \sin\theta\, e^{\pm i\varphi}$$

com $a_B = \dfrac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{m e^2}$ → Raio de Bohr

note a fase dos harmónicos esféricos!

Caixa:

$$Y_{11}(\theta,\varphi) = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3!}{4\pi}}\sin\theta\, e^{i\varphi} \rightarrow \text{Ver exercício 2.}$$

$$= -\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{i\varphi}$$

$$\hat{L}_- Y_{11}(\theta,\varphi) = \hbar\sqrt{2-1(1-1)}\; Y_{10}(\theta,\varphi)$$

$$= \sqrt{2}\hbar\, Y_{10}(\theta,\varphi)$$

$$\hat{L}_- Y_{11}(\theta,\varphi) = -\hbar e^{-i\varphi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta} - i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) Y_{11}(\theta,\varphi)$$

$$= -\hbar e^{-i\varphi}\left(-\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\right)\left[\frac{\partial}{\partial\theta} - i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right]\sin\theta e^{i\varphi}$$

$$= +\hbar e^{-i\varphi}\left(\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\right)\left(\cos\theta e^{i\varphi} + \cos\theta e^{i\varphi}\right)$$

$$= 2\cancel{\hbar}\left(\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\right)\cos\theta = \sqrt{2}\cancel{\hbar} Y_{10}(\theta,\varphi)$$

$$\Rightarrow Y_{10}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

$$\hat{L}_- Y_{10}(\theta,\varphi) = \sqrt{2}\hbar Y_{1-1}(\theta,\varphi)$$

$$= -\cancel{\hbar} e^{-i\varphi}(-\sin\theta)\sqrt{\frac{3}{4\pi}} = \sqrt{2}\cancel{\hbar} Y_{1-1}(\theta,\varphi)$$

$$Y_{1-1}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{-i\varphi}$$

ou seja $Y_{1-1}(\theta,\varphi) = \overline{Y_{11}(\theta,\varphi)}\cdot(-1)$

fator de fase

A perturbação é dada por:

$$\hat{V} = -(-e)\vec{\mathcal{E}} \cdot \hat{\vec{r}} \qquad (\vec{\mathcal{E}} = \mathcal{E}\,\hat{e_z})$$

$$= e\mathcal{E}z = e\mathcal{E}r\cos\theta$$

$\downarrow$

em coordenadas esféricas, já que dispomos da rep. das funções de onda também nessa coordenadas

Considere-se primeiro a correção de 1ª ordem ao estado $|n=1\ l=0\ m=0\rangle$

$$\langle 100|\hat{V}|100\rangle$$

$$= \int d^3r\ \psi^*_{n=1\,l=0\,m=0}(r,\theta,\varphi)\, e\mathcal{E}r\cos\theta\ \psi_{n=1\,l=0\,m=0}(r,\theta,\varphi)$$

$$= e\mathcal{E}\int_0^\infty dr\,r^2\,\frac{1}{\pi a_B^3}\,e^{-2r/a_B}\cdot r$$

$$\underbrace{\int_0^\pi d\theta\,\sin\theta\cos\theta}_{u=\cos\theta}\ \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}_{2\pi} \qquad = 0$$

$$\underbrace{\int_{-1}^{1} du\,u}_{0} \qquad ,\text{ ou seja}$$

ñ há alteração ao estado $n=1$, $\ell=0$, $m=0$ em 1ª ordem.

No caso dos estados com $n=2$, como s̃ degenerados, temos em princípio que considerar a diagonalização de uma matriz 4x4. Mas isto ñ é necessário, porque o problema ainda conserva uma simetria, a de rotação em torno de z.

$$[\hat{V}, \hat{L}_z] = e\mathcal{E}[\hat{z}, \hat{L}_z] = 0$$

Assim, temos

$$\langle n=2\ \ell' m'|\,[\hat{V}, \hat{L}_z]\,|n=2\ \ell' m\rangle$$

$$= \langle n=2\ \ell' m'|\,(\hat{V}\hat{L}_z - \hat{L}_z\hat{V})\,|n=2\ \ell m\rangle$$

$$= \hbar(m-m')\langle n=2\ \ell' m'|\hat{V}|n=2\ \ell m\rangle$$

$$= 0$$

Assim, ou $m=m'$ ou o elemento de matriz é 0. A este tipo de resultados chama-se em Física Atómica, uma regra de seleção.

Logo os únicos estados que terão elementos de matriz cruzados serão $|n=2\ \ell=0\ m=0\rangle$ e $|n=2\ \ell=1\ m=0\rangle$.

Ao mesmo tempo

$$\langle n=2\, l\, m|\, \hat{V}\, |n=2\, l\, m\rangle$$

$$= e\mathcal{E}\int_0^\infty dr\, r^2 \int d\Omega\, |Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2\, r\cos\theta$$

$$= 2\pi e\mathcal{E}\int_0^\infty dr\, r^3 \int_0^\pi d\theta \sin\theta \cos\theta \int_0^{2\pi} d\varphi\, |Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2$$

este módulo n̄ depende de φ

e ou é constante quando $l=0$, $m=0$

$\propto \cos^2\theta$ quando $l=1$, $m=0$

$\propto \sin^2\theta$ quando $l=1$, $m=\pm 1$

Fazendo a subs. $u=\cos\theta$ ficamos com

$$\int_{-1}^{1} du\, u\, f_{lm}(u)$$ em que $f_{lm}(u)$ é uma função par

$$f_{00}(u) = c_{00}u, \quad f_{10}(u) = c_{10}u^2,$$

$$f_{1,\pm1}(u) = c_{1\pm1}(1-u^2)$$

logo tudo isto é 0.

Resta pois calcular

$$\langle n=2\ l=1\ m=0 | \hat{V} | n=2\ l=0\ m=0 \rangle$$

$$= e\mathcal{E} \int_0^\infty dr\, r^2 \frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{2a_B}\right)^3 e^{-r/a_B} \frac{r}{a_B} \left(2-\frac{r}{a_B}\right) r$$

$$\int d\Omega \cos^2\theta$$

$$= e\mathcal{E} a_B \frac{1}{32\pi} \int_0^\infty du\, u^4 (2-u) e^{-u} \int_0^\pi d\theta \sin\theta \cos^2\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$$= \frac{e\mathcal{E}a_B}{16} \int_0^\infty du\, u^4 (2-u) e^{-u} \underbrace{\int_{-1}^1 du\, u^2}_{= 2/3}$$

$$= \frac{e\mathcal{E}a_B}{24} \left[2\int_0^\infty du\, u^4 e^{-u} - \int_0^\infty du\, u^5 e^{-u} \right]$$

$$2\cdot 4! - 5! = -3\cdot 4!$$

$$= -3 \cdot 24$$

$$= -3e\mathcal{E}a_B$$

$$e \ \langle n=2\ l=0\ m=0 |\ \hat{V}\ | n=2\ l=1\ m=0 \rangle$$
$$= -3e\mathcal{E}a_B$$

sendo todos os outros elementos iguais a zero.

Portanto, temos a matriz

$$\begin{array}{c|cc} & |n=2\ l=0\ m=0\rangle & |n=2\ l=1\ m=0\rangle \\ \hline |n=2\ l=0\ m=0\rangle & 0 & -3e\mathcal{E}a_B \\ |n=2\ l=1\ m=0\rangle & -3e\mathcal{E}a_B & 0 \end{array}$$

A eq. de valores próprios é $\det(\hat{V} - E_{1n=1\alpha}\hat{I}) = 0$

logo $E_{1\,n=1\,\alpha} = \pm 3e\mathcal{E}a_B$

Com os estados

$$\begin{pmatrix} -3e\mathcal{E}a_B & -3e\mathcal{E}a_B \\ -3e\mathcal{E}a_B & -3e\mathcal{E}a_B \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \beta_+ \end{pmatrix} = 0$$

$$\beta = -\alpha \Rightarrow \beta = -\alpha = 1/\sqrt{2}$$

$$e \quad \begin{pmatrix} 3e\mathcal{E}a_B & -3e\mathcal{E}a_B \\ -3e\mathcal{E}a_B & 3e\mathcal{E}a_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_- \\ \beta_- \end{pmatrix} = 0$$

$$\beta_- = -\alpha_- \, , \quad \alpha_- = 1/\sqrt{2} \, , \quad \beta_- = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\begin{cases} |\psi^{+}_{0\,n=2}\rangle = \dfrac{1}{\sqrt{2}}|n=2\ \ell=0\ m=0\rangle - \dfrac{1}{\sqrt{2}}|n=2\ \ell=1\ m=0\rangle \\[2ex] |\psi^{-}_{0\,n=2}\rangle = \dfrac{1}{\sqrt{2}}|n=2\ \ell=0\ m=0\rangle + \dfrac{1}{\sqrt{2}}|n=2\ \ell=1\ m=0\rangle \end{cases}$$

e a degenerescência dos estados $|n=2\ \ell=1\ m=\pm 1\rangle$ ñ é ainda levantada nesta ordem.