

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

# Mecânica Quântica

Notas de Aula  
Prof. Luis Carlos Malacarne

Maringá, 2016

## Prefácio

Estas notas não são de forma alguma uma tentativa de um texto inédito, mas sim, apenas uma forma de juntar informações obtidas de textos publicados por vários autores. De uma variedade grande de textos, nos concentramos principalmente nas três referências abaixo:

J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, Addison Wesley Publishing Company, New York, 1994.

R. L. Liboff, *Introductory Quantum Mechanics*, 2nd edition, Addison Wesley Publishing Company, New York, 1993.

D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, Prentice Hall, New Jersey, 1994.

A mecânica quântica se diferencia da mecânica clássica em vários aspectos. Primeiramente do ponto de vista conceitual, o qual introduz novos conceitos de como interpretar a natureza. O segundo aspecto está relacionado com o formalismo matemático usado, especialmente na notação de Dirac. Seria importante no decorrer do curso que o aluno fizesse um esforço para separar os dois aspectos. Antes de qualquer coisa tentar entender onde se quer chegar, quais os resultados obtidos em cada etapa da teoria e diferenças da teoria clássica. Em adição, procurar conectar os conceitos novos com os problemas e tecnologias atuais. Essa postura crítica e o espírito de curiosidade podem fazer o curso se tornar mais atraente.

# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Revisão de Mecânica Clássica e Probabilidade</b>	<b>8</b>
1.1	Formalismo Lagrangeano . . . . .	8
1.1.1	Coordenadas generalizadas . . . . .	8
1.1.2	O princípio da mínima ação. . . . .	9
1.1.3	Função de Lagrange para um sistema de pontos materiais. . . . .	11
1.1.4	Regras de simetria e leis de conservação. . . . .	12
1.2	Formalismo Hamiltoniano . . . . .	13
1.2.1	As equações de Hamilton . . . . .	13
1.2.2	Colchetes de Poisson . . . . .	14
1.3	Probabilidades . . . . .	16
1.4	Exercícios . . . . .	18
<b>2</b>	<b>Revisão histórica</b>	<b>19</b>
2.1	Experimentos não descritos pela física clássica . . . . .	19
2.1.1	Radiação de Corpo Negro . . . . .	20
2.1.2	Efeito Foto Elétrico . . . . .	21
2.1.3	Efeito Compton . . . . .	21
2.2	Contribuições significativas na formulação da Mecânica Quântica . . . . .	22
2.2.1	Conceito de Átomo . . . . .	22
2.2.2	Teoria quântica para os estados atômicos . . . . .	25
2.2.3	Hipótese de De Broglie . . . . .	26
2.2.4	Difração de Elétrons . . . . .	27
2.2.5	Princípio da Incerteza . . . . .	28
2.2.6	Função de Onda . . . . .	30
2.3	Operador momento . . . . .	32
2.4	Exercícios . . . . .	34
<b>3</b>	<b>Aplicações da Equação de Shrodinger</b>	<b>35</b>
3.1	Equação de Schrodinger na Representação das Coordenadas . . . . .	35
3.2	Soluções da Equação de Schrodinger Unidimensional . . . . .	37

3.3	Exemplos . . . . .	38
3.4	Exercícios . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Estados Quânticos</b>	<b>42</b>
4.1	Um exemplo de caracterização do estado quântico. Princípio de sobreposição de estados . . . . .	42
4.1.1	Revisão de espaços vetoriais . . . . .	44
4.1.2	Dependência Linear . . . . .	44
4.1.3	Produto escalar, bras e Kets . . . . .	45
4.2	Operadores, Observáveis, Auto-Estados e Autovalores . . . . .	45
4.2.1	Medida e preparação de sistemas . . . . .	45
4.2.2	Operadores lineares . . . . .	46
4.2.3	Operadores adjuntos . . . . .	47
4.2.4	Auto-estados de um operador . . . . .	48
4.2.5	Auto-estados como Base . . . . .	50
4.2.6	Representação matricial de um operador . . . . .	51
4.2.7	Mudança de Base . . . . .	54
4.2.8	Diagonalização . . . . .	56
4.2.9	Observáveis e completeza . . . . .	59
4.3	Exercícios . . . . .	61
<b>5</b>	<b>Operadores de Posição e Momento</b>	<b>65</b>
5.1	Espectro Contínuo . . . . .	65
5.2	Auto-estado e Medidas de Posição . . . . .	66
5.2.1	Operador Posição . . . . .	66
5.2.2	Auto-funções no espaço das posições . . . . .	67
5.2.3	Translação . . . . .	67
5.2.4	Operador Momento no Espaço das Coordenadas . . . . .	69
5.3	Auto-função no Espaço dos Momentos . . . . .	70
5.4	Exercícios . . . . .	74
<b>6</b>	<b>Dinâmica Quântica</b>	<b>75</b>
6.1	Operador Evolução Temporal . . . . .	75
6.2	Auto-estados de Energia . . . . .	77
6.3	Dependência Temporal dos Valores Médios . . . . .	77
6.4	Representação de Schrodinger e de Heisemberg . . . . .	78
6.5	Oscilador Harmônico Simples . . . . .	80
6.6	Equação de Schrödinger . . . . .	85
6.7	Exercícios . . . . .	86

<b>7</b>	<b>Teoria do Momento Angular</b>	<b>89</b>
7.1	Rotação . . . . .	89
7.2	Rotação em Mecânica Quântica . . . . .	90
7.3	Auto-valores e Auto-vetores do Momento Angular . . . . .	94
7.4	Elementos de Matriz do Operador Momento Angular . . . . .	96
7.5	Momento Angular Orbital . . . . .	97
7.6	Harmônicos Esféricos . . . . .	99
7.7	Teoria Formal de Adição de Momento Angular . . . . .	102
7.8	Adição de Momento-Angular - Exemplos . . . . .	107
7.9	Exercícios . . . . .	114
<b>8</b>	<b>Potencial Central</b>	<b>117</b>
8.1	Solução da Parte Radial . . . . .	120
8.1.1	Partícula Livre . . . . .	120
8.1.2	Átomo de hidrogênio . . . . .	122
8.2	Exercícios . . . . .	126
<b>9</b>	<b>Métodos de Aproximação</b>	<b>130</b>
9.1	Método WKB . . . . .	131
9.1.1	Potencial Confinante . . . . .	135
9.1.2	Barreira de Potencial . . . . .	139
9.2	Teoria da Perturbação Independente do Tempo . . . . .	141
9.2.1	Caso não Degenerado . . . . .	141
9.2.2	Caso Degenerado . . . . .	147
9.3	Teoria de Perturbação Dependente do Tempo . . . . .	158
9.3.1	Perturbação Harmônica . . . . .	160
9.3.2	Radiação de Corpo Negro . . . . .	163
9.4	Aproximação Adiabática . . . . .	166
9.5	Método Variacional . . . . .	168
9.6	Método de Hartree-Fock . . . . .	174
9.7	Exercícios . . . . .	175
<b>10</b>	<b>Teoria de Espalhamento</b>	<b>180</b>
10.1	Seção de Choque - Espalhamento Elástico . . . . .	180
10.2	Equação de Lippmann-Schwinger . . . . .	182
10.3	Série de Born . . . . .	186
10.4	Aproximação de Born de Primeira Ordem . . . . .	187
10.5	Método de ondas parciais . . . . .	188
10.6	Partículas Idênticas . . . . .	194
10.7	Espalhamento Inelástico . . . . .	195
10.8	Exercícios . . . . .	197

<b>11</b>	<b>Partículas idênticas</b>	<b>201</b>
11.1	Sistema de duas partículas idênticas não interagentes . . . . .	202
11.1.1	Forças de Troca . . . . .	204
11.1.2	Sistema de duas partículas e três níveis . . . . .	208
11.2	Sistema de N partículas não interagentes. . . . .	210
11.3	Gás ideal quântico no ensemble microcanônico . . . . .	212
11.4	A conexão com a termodinâmica. . . . .	214
11.4.1	Limite Clássico . . . . .	218
11.5	Operador Densidade . . . . .	219
11.5.1	Evolução Temporal do Operador Densidade . . . . .	221
11.5.2	Generalização para o Contínuo . . . . .	222
11.5.3	Mecânica Estatística Quântica . . . . .	222
11.6	Exercícios . . . . .	224
<b>12</b>	<b>Mecânica quântica relativística</b>	<b>228</b>
12.1	Quadrivetores . . . . .	228
12.2	Transformação de Lorentz . . . . .	230
12.3	Dilatação do tempo e contração do espaço . . . . .	232
12.4	Equação de Klein-Gordon . . . . .	232
12.5	Partícula em um campo eletromagnético . . . . .	235
12.6	Equação de Dirac . . . . .	238
12.7	Solução da equação de Dirac livre . . . . .	241
12.8	Interação com o campo eletromagnético. . . . .	248
12.9	Descrição Covariante. . . . .	252
12.10	Exercícios. . . . .	259
<b>13</b>	<b>Introdução a Segunda Quantização</b>	<b>262</b>
13.1	Osciladores Harmônicos . . . . .	262
13.2	Quantização do campo . . . . .	264
13.2.1	Cadeia atômica linear: caso clássico . . . . .	264
13.2.2	Cadeia atômica linear: Tratamento quântico . . . . .	267
13.2.3	Transição para o contínuo: Caso clássico . . . . .	270
13.2.4	Transição para o contínuo: Caso quântico . . . . .	274
13.3	Segunda quantização do campo de Schrodinger: Caso Bosônico . . . . .	276
13.3.1	Campo de Onda clássico . . . . .	276
13.3.2	Quantização do campo de Schrodinger livre . . . . .	278
13.3.3	Quantização do campo de Schrodinger com $V(x)$ . . . . .	285
13.4	Segunda quantização do campo de Schrodinger : Caso fermiônico . . . . .	286
13.4.1	Segunda quantização do campo de Schrodinger livre : Caso fermiônico	287
13.4.2	Segunda quantização do campo de Schrodinger com $V(\mathbf{x})$ : Caso fermiônico . . . . .	291

13.5	Quantização do sistema elétron-corda . . . . .	294
13.5.1	Equações de Movimento . . . . .	294
13.5.2	Lagrangeana . . . . .	295
13.5.3	Hamiltoniana . . . . .	296
13.5.4	Quantização . . . . .	296
13.5.5	Expansão com respeito as autofunções . . . . .	297
13.6	Partículas Relativísticas . . . . .	298
13.7	Exercícios . . . . .	299

## Capítulo 9

# Métodos de Aproximação

Na mecânica quântica, um dos problemas característicos é a determinação dos auto-estados e auto-valores estacionários de um sistema físico de interesse. Na prática isso significa resolver a equação de Schrodinger estacionária,

$$\hat{H}(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}) | n \rangle = E_n | n \rangle , \quad (9.1)$$

ou equivalentemente na representação das coordenadas

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi_n(\mathbf{r}) = E_n \Psi_n(\mathbf{r}) . \quad (9.2)$$

sendo  $\hat{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{r}})$ , o operador Hamiltoniano do correspondente sistema físico e  $\Psi_n(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | n \rangle$  o auto-estado na representação das coordenadas. De um modo geral este problema não é trivial, de forma que temos soluções exatas somente para um pequeno número de sistemas físicos. Assim, a procura por métodos aproximados para resolver este problema é de grande interesse. Neste capítulo vamos apresentar três métodos largamente utilizados: método WKB, teoria de perturbação independente do tempo e método variacional. Cada um deles apresentam limitações e vantagens e devem ser escolhidos de forma a melhor atender as necessidades do problema a ser resolvido.

Outro problema de grande interesse é a determinação das probabilidades de transições entre estados de um sistema físico devido a interação com um campo externo. Suponha que temos um sistema físico que para um tempo  $t \leq t_0$  se encontra num dado auto-estado de um sistema físico,  $| l, t \rangle$ , descrito por um operador  $\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ . Para  $t > t_0$  perturbamos o sistema através da interação com um campo externo, descrito pelo operador  $\hat{H}'(\mathbf{r}, t)$ . Neste caso precisamos encontrar a probabilidade que o sistema, após um tempo  $t$  da ação do campo externo, seja encontrado num outro possível auto-estado  $| k, t \rangle$  de  $\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ . Este problema também não é trivial de ser resolvido de forma exata. Mostraremos como aplicar a teoria de perturbação dependente do tempo para a determinação das probabilidades de transições de um forma aproximada.



## 9.1 Método WKB

O método WKB, também conhecido como aproximação semi-clássica, é baseado na expansão da função de onda em potências de  $\hbar$ . A equação de Schrodinger para  $\psi(\vec{r}, t)$  é

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t). \quad (9.3)$$

Escrevendo a solução  $\psi(\vec{r}, t)$  como

$$\psi(\vec{r}, t) = A \exp \left[ i \frac{W(\vec{r}, t)}{\hbar} \right], \quad (9.4)$$

e substituindo na equação de Schrodinger (9.3), leva a equação para  $W(\vec{r}, t)$

$$\frac{\partial W(\vec{r}, t)}{\partial t} + \frac{1}{2m} \left( \vec{\nabla} \cdot W(\vec{r}, t) \right)^2 + V(\vec{r}) - i \frac{\hbar}{2m} \nabla^2 W(\vec{r}, t) = 0. \quad (9.5)$$

No limite clássico ( $\hbar \rightarrow 0$ ), o último termo é nulo e a equação acima se reduz a equação diferencial de Hamilton,

$$\frac{\partial W(\vec{r}, t)}{\partial t} + H(\vec{r}, \vec{p}) = 0 \quad \text{com} \quad \vec{p} = \vec{\nabla} \cdot W(\vec{r}, t). \quad (9.6)$$

Se  $\psi(\vec{r}, t)$  é auto-função da energia,  $\psi(\vec{r}, t) = u(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar}$ , então  $W(\vec{r}, t)$  pode ser escrito como

$$W(\vec{r}, t) = S(\vec{r}) - Et. \quad (9.7)$$

Neste caso temos

$$\psi(\vec{r}) = A e^{iS(\vec{r})/\hbar} \quad (9.8)$$

e a equação para  $W(\vec{r}, t)$ , eq. (9.5), fica

$$\frac{1}{2m} (\vec{\nabla} S)^2 - [E - V(\vec{r})] - i \frac{\hbar}{2m} \nabla^2 S = 0. \quad (9.9)$$

Vamos no momento nos deter no caso uni-dimensional. Neste caso a equação acima pode ser escrita como

$$i\hbar S'' - S'^2 + 2m[E - V(x)] = 0, \quad (9.10)$$

sendo  $S' = \frac{dS}{dx}$ . Substituindo uma expansão de  $S$  em potências de  $\hbar$ ,

$$S = S_0 + \hbar S_1 + \hbar^2 S_2 + \dots, \quad (9.11)$$

e coletando os coeficientes de mesma potência em  $\hbar$ , obtemos o conjunto de equações

$$-S_0'^2 + 2m[E - V(x)] = 0 \quad (9.12)$$

$$iS_0'' - 2S_0'S_1' = 0 \quad (9.13)$$

.

.

.

A equações (9.12) e (9.13) podem ser integradas levando as soluções

$$S_0(x) = \pm \int \sqrt{2m[E - V(x')]} dx' = \pm \int p(x') dx' \quad (9.14)$$

$$S_1(x) = \frac{i}{2} \ln[\sqrt{2m[E - V(r)]}] = \frac{i}{2} \ln[\pm p(x)], \quad (9.15)$$

com  $p(x) = \sqrt{2m[E - V(x)]}$ . Levando a solução para  $u(x)$  até primeira ordem em  $\hbar$ , eq. (9.8)

$$\psi(x) = Ae^{\frac{i}{\hbar}(S_0 + \hbar S_1)} = Ae^{\frac{i}{\hbar}S_0} e^{iS_1} = Ae^{\frac{i}{\hbar}S_0} e^{\ln[\pm p(x)]^{-1/2}} = \frac{A}{\sqrt{\pm p(x)}} e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int p(x') dx'} \quad (9.16)$$

Observe que  $|\psi(x)|^2 = \frac{|A|^2}{p(x)}$ , que nos diz que a probabilidade de encontrar a partícula é inversamente proporcional ao seu momento (clássico), ou seja, a sua velocidade naquele ponto. A precisão da aproximação WKB é determinada pela convergência da série de  $S$ <sup>1</sup>.

Considerando agora os casos  $E > V$  e  $E < V$ , temos

$$\psi(x) = \frac{A}{\sqrt{k_1(x)}} \exp \left[ \pm i \int k_1(x') dx' \right] \quad \text{p/ } E > V \quad (9.17)$$

$$\psi(x) = \frac{B}{\sqrt{k_2(x)}} \exp \left[ \pm \int k_2(x') dx' \right] \quad \text{p/ } E < V, \quad (9.18)$$

---

<sup>1</sup>A série é convergente se  $\left| \frac{\hbar S_1'}{S_0'} \right| \ll 1$ . Considerando que  $S_1' = \frac{i}{2} \frac{S_0''}{S_0'}$  e que  $S_0'(x) = \pm p(x)$ , temos que

$$\left| \frac{\hbar S_1'}{S_0'} \right| = \left| \frac{\hbar}{2p(x)} \right| \left| \frac{1}{p(x)} \frac{dp(x)}{dx} \right|$$

Escrevendo  $p(x)/\hbar = k(x) = 2\pi/\lambda(x)$ , obtemos

$$\left| \frac{\hbar S_1'}{S_0'} \right| = \left| \frac{\lambda(x)}{4\pi} \right| \left| \frac{1}{p(x)} \frac{dp(x)}{dx} \right| \ll 1$$

Desta forma, aproximação WKB é boa quando a energia potencial muda suavemente, tal que o momento da partícula é constante por vários comprimentos de onda.

sendo  $k_1(x) = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x)]}$  e  $k_2(x) = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}[V(x) - E]}$ , e a constante  $\pm\hbar$  sendo absorvida em  $A$  e  $B$ .

---

*Exemplo - Partícula confinada em uma caixa* - Suponha um potencial dado por

$$V(x) = \begin{cases} \text{específica função} & 0 < x < a \\ \infty & \text{outros casos} \end{cases} \quad (9.19)$$

Dentro da parede ( $E > V$ ), nós temos

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{p(x)}} [A_+ e^{+i\phi(x)} + A_- e^{-i\phi(x)}] \quad (9.20)$$

com  $\phi(x) = \frac{1}{\hbar} \int_0^x p(x) dx$ , ou ainda

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{p(x)}} [A_1 \sin \phi(x) + A_2 \cos \phi(x)] \quad (9.21)$$

A condição de que  $\psi(x)$  deve ser zero em  $x = 0$  nos leva a  $A_2 = 0$ . A condição que  $\psi(x)$  deve ser zero em  $x = a$  nos leva

$$\int_0^a p(x) dx = n\pi\hbar. \quad (9.22)$$

No caso que o poço é plano,  $V(x) = 0$ , então  $p(x) = \sqrt{2mE}$ , e então temos da equação acima

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}. \quad (9.23)$$

A solução acima é facilitada pelo fato da função de onda se anular nas fronteira visto que o potencial é infinito fora do poço. No caso geral, os pontos de retorno clássico, onde a aproximação WKB deixa de ser válida ( $p(x) \rightarrow 0$ ), necessitam de uma análise detalhada.

## Pontos de Retorno

As soluções anteriores obtidas para os casos que  $E > V(x)$  e  $E < V(x)$  são válidas para regiões onde o critério de convergência da série seja válido. No entanto, naturalmente próximo dos pontos de retorno essa condição não é respeitada, de forma que a imposição de continuidade não é trivial. Uma análise detalhada nos permite contruir fórmulas de conexão, assumindo que o potencial nos pontos de retorno pode ser aproximado por um potencial linear. Assumimos próximos aos pontos de retorno a solução para o potencial linearizado e para pontos mais distantes do ponto de retorno as soluções WKB. As fórmulas de conexão são obtidas ao impormos a continuidade das soluções ao longo de todo espaço, como veremos a seguir.

Próximo aos pontos de retorno temos  $V(x) = E + V'(x)|_{x=x_0} (x - x_0)$ , sendo  $x_0$  o ponto de retorno. Isso nos leva a equação de Schrodinger linearizada,

$$\frac{d^2\psi_p}{dx^2} = \alpha^3(x - x_0)\psi_p, \quad (9.24)$$

sendo  $\alpha = [2mV'(x)|_{x=x_0}/\hbar^2]^{1/3}$ . Fazendo a mudança de variável

$$z = \alpha(x - x_0)$$

obtemos a equação

$$\frac{d^2\psi_p}{dz^2} = z\psi_p, \quad (9.25)$$

a qual tem como solução as funções de Airy  $Ai(z)$  e  $Bi(z)$ . As soluções assintóticas para a função de Airy são dadas por:

- a) Para  $z \gg 0$

$$\begin{aligned} Ai(z) &\simeq \frac{1}{2\sqrt{\pi}z^{1/4}} e^{-\frac{2}{3}z^{3/2}} \\ Bi(z) &\simeq \frac{1}{2\sqrt{\pi}z^{1/4}} e^{+\frac{2}{3}z^{3/2}} \end{aligned} \quad (9.26)$$

- b) Para  $z \ll 0$

$$\begin{aligned} Ai(z) &\simeq \frac{1}{\sqrt{\pi}(-z)^{1/4}} \sin \left[ \frac{2}{3}(-z)^{3/2} + \frac{\pi}{4} \right] \\ Bi(z) &\simeq \frac{1}{\sqrt{\pi}(-z)^{1/4}} \cos \left[ \frac{2}{3}(-z)^{3/2} + \frac{\pi}{4} \right] \end{aligned} \quad (9.27)$$

Considerando a continuidade das soluções assintóticas das funções de Airy com as soluções WKB, obtemos as fórmulas de conexões dadas na tabela abaixo<sup>2</sup>:

---

<sup>2</sup>Veja por exemplo: R. L. Liboff, *Introductory Quantum Mechanics*, pag. 258, ou D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, pag. 284.

- para o caso que  $E > V$  à direita de  $x_0$

$x < x_0$	$x > x_0$
$\frac{A}{\sqrt{k_2}} \exp \left[ \int_{x_1}^x k_2(x') dx' \right]$	$\Rightarrow \frac{2A}{\sqrt{k_1}} \cos \left[ \int_{x_1}^x k_1(x') dx' - \frac{\pi}{4} \right]$
$-\frac{A}{\sqrt{k_2}} \exp \left[ - \int_{x_1}^x k_2(x') dx' \right]$	$\Rightarrow \frac{A}{\sqrt{k_1}} \sin \left[ \int_{x_1}^x k_1(x') dx' - \frac{\pi}{4} \right]$

- e para o caso que  $E > V$  à esquerda de  $x_0$

$x > x_0$	$x < x_0$
$\frac{1}{\sqrt{k_2}} \exp \left[ - \int_{x_2}^x k_2(x') dx' \right]$	$\Rightarrow \frac{2}{\sqrt{k_1}} \cos \left[ \int_x^{x_2} k_1(x') dx' - \frac{\pi}{4} \right]$
$-\frac{1}{\sqrt{k_2}} \exp \left[ \int_{x_2}^x k_2(x') dx' \right]$	$\Rightarrow \frac{1}{\sqrt{k_1}} \sin \left[ \int_x^{x_2} k_1(x') dx' - \frac{\pi}{4} \right]$

onde  $A$  é uma constante.

Dado a condição sobre o ponto de retorno, ou seja,  $E > V(x)$  a direita ou a esquerda do ponto de retorno e definido o sentido positivo do referencial, escolhemos a solução do lado esquerdo da tabela, correspondente a região  $E < V(x)$ , considerando a condição assintótica de que  $\psi(x \rightarrow \pm\infty) = 0$ . Definida a solução para esta região, fica automaticamente definida a forma da solução para a região  $E > V(x)$ . No entanto como esta conexão é válida nos dois sentidos o argumento poderia ser invertido.

### 9.1.1 Potencial Confinante

Tomemos o potencial da forma dada na figura (9.1). Os pontos de retorno clássicos  $x_1$  e  $x_2$  são obtidos tomando  $V(x_1) = V(x_2) = E$ .

Na regiões I e III ( $x_1 > x > x_2$ ),  $u(x)$  decresce satisfazendo a condição de fronteira  $\psi(x = \pm\infty) = 0$ , ou seja,

$$\psi_I(x) = \frac{A}{\sqrt{k_2}} \exp \left[ \int_{x_1}^x k_2 dx' \right] \quad (9.28)$$

$$\psi_{III}(x) = \frac{1}{\sqrt{k_2}} \exp \left[ - \int_{x_2}^x k_2 dx' \right] \quad (9.29)$$

Usando as fórmulas de conexões nós obtemos as soluções para a região II ( $x_1 < x < x_2$ )

$$\frac{A}{\sqrt{k_2}} \exp \left[ \int_{x_1}^x k_2 dx' \right] \rightarrow \frac{2A}{\sqrt{k_1}} \cos \left[ \int_{x_1}^x k_1(x') dx' - \frac{\pi}{4} \right] \quad (9.30)$$

$$\frac{1}{\sqrt{k_2}} \exp \left[ - \int_{x_2}^x k_2 dx' \right] \rightarrow \frac{2}{\sqrt{k_1}} \cos \left[ \int_x^{x_2} k_1(x') dx' - \frac{\pi}{4} \right]. \quad (9.31)$$

As junção das duas soluções para a região II, ou seja,

$$A \cos \left[ \int_{x_1}^x k_1(x') dx' - \frac{\pi}{4} \right] = \cos \left[ \int_x^{x_2} k_1(x') dx' - \frac{\pi}{4} \right] \quad (9.32)$$

A equação (9.32) pode ser escrita como

$$A \cos \left[ \int_{x_1}^x k_1(x') dx' - \frac{\pi}{4} \right] = \cos \left[ \int_{x_2}^x k_1(x') dx' + \frac{\pi}{4} \right] \quad (9.33)$$

ou seja,

$$A \cos \left[ \int_{x_1}^x k_1(x') dx' - \frac{\pi}{4} \right] = \cos \left[ \int_{x_1}^x k_1(x') dx' - \frac{\pi}{4} - \eta \right] \quad (9.34)$$

onde

$$\eta = \int_{x_1}^{x_2} k_1(x') dx' - \frac{\pi}{2} \quad (9.35)$$

Como  $\cos(\alpha - \eta) = \cos \alpha \cos \eta \pm \sin \alpha \sin \eta$ , se  $\eta = n\pi$  obtemos

$$\cos \left[ \int_{x_1}^x k_1(x') dx' - \frac{\pi}{4} - \eta \right] = (-1)^n \cos \left[ \int_{x_1}^x k_1(x') dx' - \frac{\pi}{4} \right]. \quad (9.36)$$

Assim escolhendo  $A = (-1)^n$ , obtemos que a equação (9.32) é satisfeita. Da equação (9.35) com  $\eta = n\pi$ , obtemos a equação de consistência

$$\int_{x_1}^{x_2} k_1(x') dx' = (n + 1/2)\pi \quad (9.37)$$

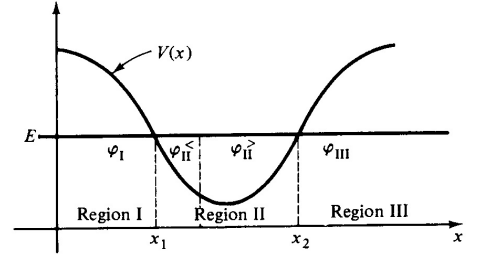


Figura 9.1: Potencial confinante

ou seja,

$$\int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m[E - V(x')]} dx' = (n + 1/2)\pi\hbar, \quad (9.38)$$

conhecida como equação de Quantização de Borh-Sommerfeld.

---

*Exemplo 1 - Potencial Linear*

Considere o potencial de uma bola em uma parede (piso)

$$V(x) = \begin{cases} mgx & x > 0 \\ \infty & x < 0 \end{cases} . \quad (9.39)$$

Os pontos de retorno são  $x_1 = 0$  e  $x_2 = E/mg$ . Como a solução deve ser nula em  $x = x_1 = 0$ , o problema é equivalente a termos a solução de paridade ímpar para o potencial

$$V(x) = mg |x| \quad -\infty < x < \infty , \quad (9.40)$$

de forma que os pontos de retorno são  $x_1 = -E/mg$  e  $x_2 = E/mg$ . A condição de quantização

$$\int_{-E/mg}^{E/mg} \sqrt{2m(E - mg|x|)} dx = (n_{\text{odd}} + 1/2)\pi\hbar ; , \quad n_{\text{odd}} = 1, 3, 5, \dots \quad (9.41)$$

ou seja

$$\int_0^{E/mg} \sqrt{2m(E - mgx)} dx = (n - 1/4)\pi\hbar ; , \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (9.42)$$

o que leva

$$E_n = \frac{[3(n - 1/4)\pi]^{2/3}}{2} (mg^2\hbar^2)^{1/3} . \quad (9.43)$$

Este resultado está em excelente concordância com o resultado da solução exata (Sakuray, p. 109).

---



### 9.1.2 Barreira de Potencial

Para potenciais do tipo dado na figura (9.2), a solução para a região III, assumindo que a partícula se desloca no sentido  $x$  positivo, pode ser escrita como

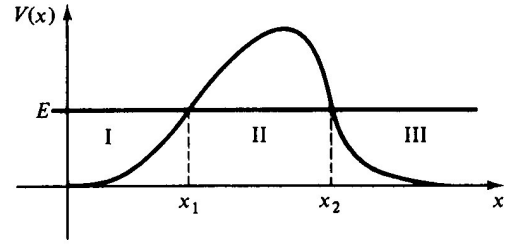
$$\psi_{III}(x) = \frac{A}{\sqrt{k_1}} \exp \left[ i \left( \int_{x_2}^x k_1(x') dx' - \frac{\pi}{4} \right) \right] \quad (9.44)$$

ou seja,

$$\psi_{III}(x) = \frac{A}{\sqrt{k_1}} \left[ \cos \left( \int_{x_2}^x k_1(x') dx' - \frac{\pi}{4} \right) + i \sin \left( \int_{x_2}^x k_1(x') dx' - \frac{\pi}{4} \right) \right]. \quad (9.45)$$

Usando esta solução e as fórmulas de conexão, a solução na região II é dada por

$$\begin{aligned} \psi_{II}(x) &= \frac{A}{2\sqrt{k_2}} \exp \left( - \int_x^{x_2} k_2(x') dx' \right) \\ &- i \frac{A}{\sqrt{k_2}} \exp \left( \int_x^{x_2} k_2(x') dx' \right) \end{aligned} \quad (9.46)$$



Podemos ainda escrever esta solução da forma

Figura 9.2: Barreira de potencial

$$\psi_{II}(x) = \frac{A}{2r\sqrt{k_2}} \exp \left( \int_{x_1}^x k_2(x') dx' \right) - i \frac{Ar}{\sqrt{k_2}} \exp \left( - \int_{x_1}^x k_2(x') dx' \right). \quad (9.47)$$

sendo

$$r = \exp \left( \int_{x_1}^{x_2} k_2(x') dx' \right). \quad (9.48)$$

Usando a equação (9.47) e as fórmula de conexão podemos agora escrever a solução para a região I,

$$\psi_I(x) = -\frac{A}{2r\sqrt{k_1}} \sin \left( \int_x^{x_1} k_1 dx - \frac{\pi}{4} \right) - i \frac{2Ar}{\sqrt{k_1}} \cos \left( \int_x^{x_1} k_1 dx - \frac{\pi}{4} \right). \quad (9.49)$$

Vamos agora denotar

$$z = \int_x^{x_1} k_1(x') dx' - \frac{\pi}{4} \quad (9.50)$$

de tal forma que (9.49) pode ser escrita como

$$\psi_I(x) = -i \frac{2Ar}{\sqrt{k_1}} \left( \frac{e^{iz} + e^{-iz}}{2} \right) - \frac{A}{2r\sqrt{k_1}} \left( \frac{e^{iz} - e^{-iz}}{2i} \right). \quad (9.51)$$

ou seja

$$\psi_I(x) = -i \frac{A}{\sqrt{k_1}} \left( r + \frac{1}{4r} \right) e^{-iz} - i \frac{A}{\sqrt{k_1}} \left( r - \frac{1}{4r} \right) e^{iz}. \quad (9.52)$$

O primeiro termo representa a onda incidente. Considerando a solução da região III como o feixe transmitido

$$T = \left| \frac{u_{trans}}{u_{inc}} \right|^2 = \frac{1}{(r + 1/4r)^2}. \quad (9.53)$$

Temos que, de acordo com os critérios de validade da aproximação WKB ( $|E - V|$  suficientemente largo), que

$$T = \frac{1}{(r + 1/4r)^2} \approx \frac{1}{r^2}. \quad (9.54)$$

ou seja

$$T \approx \exp \left( -2 \int_{x_1}^{x_2} k_2(x') dx' \right) \quad (9.55)$$

nos dá o coeficiente de transmissão para a barreira de potencial.

## 9.2 Teoria da Perturbação Independente do Tempo

A teoria de perturbação independente do tempo nos possibilita a obtenção dos auto-estados e auto-valores estacionários de um sistema físico de uma maneira aproximada. No caso em que o operador Hamiltoniano do sistema de interesse pode ser escrito como uma soma de dois termos,  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$ , no qual conhecemos os auto-estados e auto-valores de  $\hat{H}_0$  e  $\hat{H}'$  introduz apenas uma modificação pequena nos valores característicos de  $\hat{H}_0$ . A descrição matemática do problema precisa ser separada em dois casos: *i*) quando os auto-estados de  $\hat{H}_0$  são não-degenerados e *ii*) quando os auto-estados de  $\hat{H}_0$  são degenerados.

### 9.2.1 Caso não Degenerado

O método consiste em achar a mudança nos níveis de energia discretos quando uma pequena mudança é adicionada. Vamos assumir que a Hamiltoniana  $H$  possa ser escrita em duas partes

$$H = H_0 + \lambda H' \quad (9.56)$$

com  $H_0$  sendo a Hamiltoniana não perturbada cujos auto-estados e auto-valores são conhecidos, ou seja, a equação de Schrodinger para o sistema não perturbado  $H_0 | n^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} | n^{(0)} \rangle$  resolvida.  $H'$  sendo a perturbação adicionada e  $\lambda$  um parâmetro real e contínuo,  $0 \leq \lambda \leq 1$ , utilizado para controlar a ordem na expansão. Vamos então escrever as auto-funções e auto-energias de  $H$  como expansão em potências de  $\lambda$ , isto é

$$| n \rangle = | n^{(0)} \rangle + \lambda | n^{(1)} \rangle + \lambda^2 | n^{(2)} \rangle + \dots \quad (9.57)$$

e

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (9.58)$$

Substituindo na equação de Schrodinger estacionária  $H | n \rangle = E_n | n \rangle$ , e separando os termos em potência de  $\lambda$ , obtemos o conjunto de equações

$$(H_0 - E_n^{(0)}) | n^{(0)} \rangle = 0 \quad (9.59)$$

$$(H_0 - E_n^{(0)}) | n^{(1)} \rangle = (E_n^{(1)} - H') | n^{(0)} \rangle \quad (9.60)$$

$$(H_0 - E_n^{(0)}) | n^{(2)} \rangle = (E_n^{(1)} - H') | n^{(1)} \rangle + E_n^{(2)} | n^{(0)} \rangle \quad (9.61)$$

.

A equação (9.59), ou seja

$$H_0 | n^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} | n^{(0)} \rangle \quad (9.62)$$

equivale ao sistema não perturbado, onde nós assumimos que  $E_n^{(0)}$  seja não degenerado. Observe que o lado esquerdo da equação (9.60) não muda por uma transformação

$$|n^{(1)}\rangle \rightarrow |n^{(1)}\rangle + a |n^{(0)}\rangle.$$

Para eliminar esta arbitrariedade precisamos adicionar um vínculo extra. Uma opção é escolher  $\langle n^{(0)} | n^{(s)} \rangle = 0$  para  $s > 0$ . Outra opção seria contruir  $|n^{(s)}\rangle$  normalizado. Ambas as opções levam a mesma correção para a energia, mas a auto função difere por um fator de fase. Aqui, por simplicidade, iremos considerar o primeiro caso.

Da equação (9.60) obtemos a correção de primeira ordem para a auto-energia e para a auto-função. Escrevendo estado  $|n^{(1)}\rangle$  como uma combinação dos auto-estados de  $H_0$ ,

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_k a_{nk}^{(1)} |k^{(0)}\rangle, \quad a_{kn}^{(1)} = \langle k^{(0)} | n^{(1)} \rangle. \quad (9.63)$$

Agora substituindo (9.63) em (9.60) obtemos

$$\sum_k a_{nk}^{(1)} (H_0 - E_n^{(0)}) |k^{(0)}\rangle = (E_n^{(1)} - H') |n^{(0)}\rangle, \quad (9.64)$$

que com o uso de (9.59) e multiplicando por  $\langle m^{(0)} |$  leva

$$\sum_k a_{nk}^{(1)} (E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle m^{(0)} | k^{(0)} \rangle = \langle m^{(0)} | (E_n^{(1)} - H') | n^{(0)} \rangle, \quad (9.65)$$

ou seja

$$a_{nm}^{(1)} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = E_n^{(1)} \langle m^{(0)} | n^{(0)} \rangle - \langle m^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle, \quad (9.66)$$

Para  $m = n$ , temos

$$0 = E_n^{(1)} \langle n^{(0)} | n^{(0)} \rangle - \langle n^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle, \quad (9.67)$$

ou seja

$$E_n^{(1)} = \langle n^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle, \quad (9.68)$$

que é a correção de primeira ordem para auto-energia. Por outro lado, se  $m \neq n$ . Neste caso temos

$$a_{nm}^{(1)} = \frac{\langle m^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})}, \quad m \neq n \quad (9.69)$$

isto é, a correção de primeira ordem para a auto-função fica,

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle k^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} |k^{(0)}\rangle. \quad (9.70)$$

Como foi visto no caso de primeira ordem, para calcularmos a correção em segunda ordem, vamos expandir  $|n^{(2)}\rangle$  como uma série dos elementos da base  $\{|m^{(0)}\rangle\}$ ,

$$|n^{(2)}\rangle = \sum_m a_{nm}^{(2)} |m^{(0)}\rangle \quad (9.71)$$

e substituir na equação (9.61)

$$\sum_m a_{nm}^{(2)}(H_0 - E_n^{(0)}) | m^{(0)} \rangle = (E_n^{(1)} - H') | n^{(1)} \rangle + E_n^{(2)} | n^{(0)} \rangle. \quad (9.72)$$

Multiplicando por  $\langle l^{(0)} |$ , temos que a equação acima fica

$$\sum_m a_{nm}^{(2)}(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle l^{(0)} | m^{(0)} \rangle = \langle l^{(0)} | (E_n^{(1)} - H') | n^{(1)} \rangle + E_n^{(2)} \langle l^{(0)} | n^{(0)} \rangle. \quad (9.73)$$

ou seja

$$a_{nl}^{(2)}(E_l^{(0)} - E_n^{(0)}) = \langle l^{(0)} | (E_n^{(1)} - H') | n^{(1)} \rangle + E_n^{(2)} \langle l^{(0)} | n^{(0)} \rangle. \quad (9.74)$$

Se  $l = n$ , temos

$$E_n^{(2)} = \langle n^{(0)} | (H' - E_n^{(1)}) | n^{(1)} \rangle = \langle n^{(0)} | H' | n^{(1)} \rangle, \quad (9.75)$$

que com o uso de (9.70) leva a

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle n^{(0)} | H' | k^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \quad (9.76)$$

Se  $l \neq n$ . Neste caso ficamos com

$$a_{nl}^{(2)}(E_l^{(0)} - E_n^{(0)}) = E_n^{(1)} \langle l^{(0)} | n^{(1)} \rangle - \langle l^{(0)} | H' | n^{(1)} \rangle, \quad (9.77)$$

que com o uso de (9.68) e (9.70) nos leva

$$a_{nl}^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{\langle l^{(0)} | H' | k^{(0)} \rangle \langle k^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})} - \frac{\langle l^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle \langle n^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})^2}. \quad (9.78)$$

Logo

$$| n^{(2)} \rangle = \sum_{m \neq n} \left[ \sum_{k \neq n} \frac{\langle m^{(0)} | H' | k^{(0)} \rangle \langle k^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} - \frac{\langle m^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle \langle n^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} \right] | m^{(0)} \rangle. \quad (9.79)$$

Correções superiores podem ser obtidas seguindo um procedimento equivalente ao aplicados no caso de primeira e segunda ordem. Por outro lado, se  $H'$  é pequeno para podermos tratar com a teoria de perturbação, então os termos de ordem superiores devem dar contribuições desprezíveis comparado com os termos de ordem mais baixa.

---

*Exemplo 2 - Perturbação do Oscilador Harmônico*

Considere um sistema descrito pelo Hamiltoniano  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{1}{2}b\hat{x}^\alpha$ , sendo  $H_0$  o Hamiltoniano do O.H., dado por  $\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}k\hat{x}^2$ , cujos autos estados de energia  $E_n^{(0)}$  são  $|n^{(0)}\rangle$ , satisfazendo

$$\hat{H}_0 |n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(0)}\rangle \quad \text{com} \quad E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$$

sendo  $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ . Para o caso particular  $\alpha = 2$  o problema pode ser resolvido exatamente fazendo a substituição  $k \rightarrow k + b$  na solução final, ou seja, os resultado exato para a auto-energia de  $\hat{H}$  dado por

$$E_n = (n + 1/2)\hbar\omega' \quad \text{com} \quad \omega' = \sqrt{\frac{k+b}{m}}$$

Para podermos ter clareza na validade da teoria de perturbação, vamos resolver este problema usando a teoria não degenerada e compararmos o resultado com o exato. Por simplicidade vamos introduzir os operadores  $\hat{a}$  e  $\hat{a}^\dagger$ , definidos por

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left( \hat{x} + \frac{i\hat{p}}{m\omega} \right)$$

e

$$\hat{a}^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left( \hat{x} - \frac{i\hat{p}}{m\omega} \right),$$

satisfazendo as equações

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

A correção de energia em primeira ordem é

$$E_n^{(1)} = \langle n^{(0)} | \hat{H}' | n^{(0)} \rangle = \frac{\hbar b}{4m\omega} \langle n^{(0)} | (\hat{a}^\dagger + \hat{a})^2 | n^{(0)} \rangle.$$

Usando as relações anteriores, obtemos facilmente que

$$E_n^{(1)} = \frac{b}{2k}(n + 1/2)\hbar\omega.$$

Da mesma forma podemos mostrar que

$$E_n^{(2)} = -\frac{1}{8} \frac{b^2}{k^2} (n + 1/2)\hbar\omega.$$

A energia considerando correções até segunda ordem fica

$$E_n = \left[ 1 + \frac{1}{2} \frac{b}{k} - \frac{1}{8} \frac{b^2}{k^2} + \dots \right] (n + 1/2) \hbar \omega ,$$

que é exatamente a expansão do resultado exato para o caso  $b \ll k$ .

A correção para a função de onda

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\hbar b}{2m\omega} \frac{\langle k^{(0)} | (\hat{a}^\dagger + \hat{a})^2 | n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} |k^{(0)}\rangle, \quad (9.80)$$

o que nos leva a seguinte correção em primeira ordem

$$|n^{(1)}\rangle = -\frac{b}{8k} \left[ \sqrt{(n+1)(n+2)} | (n+2)^{(0)} \rangle - \sqrt{n(n-1)} | (n-2)^{(0)} \rangle \right]. \quad (9.81)$$

### *Exemplo 3 - Efeito Stark ( $n=1$ )*

Vamos considerar um segundo exemplo da aplicação da teoria de perturbação. Consideremos um átomo de hidrogênio no estado fundamental sob a ação de um campo elétrico. O Hamiltoniano do sistema pode ser escrito como

$$\hat{H}' = \hat{H}_0 + \hat{H}', \quad (9.82)$$

Sendo  $\hat{H}_0$  o Hamiltoniano do átomo de hidrogênio

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}, \quad (9.83)$$

cujo auto-valor da energia é  $E_n^{(0)} = -\frac{Z^2 \mu e^4}{2\hbar^2 n^2}$ , e o auto-estado<sup>3</sup>,

$$\psi_{100}(r, \theta, \phi) = \langle \mathbf{r} | 100 \rangle = R_{10}(r) Y_0^0(\theta, \phi) = \left( \frac{Z}{\pi a^2} \right)^{1/2} e^{-Zr/a}. \quad (9.84)$$

O potencial perturbativo,

$$\hat{H}' = -e\phi(\mathbf{r}) = e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r} = eEr \cos(\theta), \quad (9.85)$$

sendo o campo elétrico tomado na direção  $z$ . Observe que podemos escrever

$$\hat{H}' = eEr \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0(\theta, \phi), \quad (9.86)$$

<sup>3</sup>Lembre-se que

$$Y_0^0(\theta, \phi) = (1/4\pi)^{1/2} \quad Y_1^0(\theta, \phi) = (3/4\pi)^{1/2} \cos(\theta),$$

A correção de primeira ordem para a energia do estado fundamental é dada por

$$E_1^{(1)} = \langle 100 | \hat{H}' | 100 \rangle = \int d^3 \mathbf{r} \psi_{100}^*(\mathbf{r}) \hat{H}'(\mathbf{r}) \psi_{100}(\mathbf{r}) , , \quad (9.87)$$

ou seja,

$$E_1^{(1)} = eE \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int r^2 dr R_{10}^*(r) r R_{10}(r) \int d\Omega Y_0^0 Y_1^0 Y_0^0 = 0 . \quad (9.88)$$

Para o estado fundamental do átomo de hidrogênio sob a ação de um campo elétrico não temos correção nos níveis de energia em primeira ordem. Se considerarmos correção de segunda ordem, precisamos calcular

$$\langle nlm | \hat{H}' | n'l'm' \rangle .$$

Desta forma a correção podemos escrever

$$E_1^{(2)} = -\frac{1}{2} \alpha E^2, \quad (9.89)$$

sendo

$$\alpha = -2e^2 \sum_{klm \neq 100} \frac{|\langle klm | z | 100 \rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (9.90)$$

a polarizabilidade do átomo de hidrogênio. Temos como determinar  $\alpha$  de modo exato<sup>4</sup>, o que levaria a

$$\alpha = \frac{9}{2} a_0^3, \quad (9.91)$$

sendo  $a_0$  o raio de Bohr. Uma maneira aproximada pode ser obtida usando<sup>5</sup>

$$\alpha \approx -\frac{2e^2}{E_1^{(0)} - E_k^{(0)}} \sum_{klm \neq 100} |\langle klm | z | 100 \rangle|^2 \quad (9.92)$$

ou seja

$$\alpha \approx -\frac{2e^2}{E_1^{(0)} - E_k^{(0)}} \sum \langle 100 | z^2 | 100 \rangle = -\frac{16}{3} a_0^3. \quad (9.93)$$

---

<sup>4</sup>Veja Merzbacher, pag. 424

<sup>5</sup>Sakurai, pag. 298.



## 9.2.2 Caso Degenerado

Suponha agora que o auto-valor  $E_n^{(0)}$  seja degenerado, desta forma, por exemplo, a equação

$$a_{nk}^{(1)} = \frac{\langle k^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (9.94)$$

só é válida se  $\langle k^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle = 0$ . Isso indica que devemos ter mais cuidado para obter a série perturbativa.

Suponha que Hamiltoniana  $H_0$  tenha  $q$ -degenerescências

$$E_1^{(0)} = E_2^{(0)} = \dots = E_q^{(0)} \quad \text{para} \quad \{|n^{(0)}\rangle\} \quad (n \leq q) \quad (9.95)$$

que vamos assumir que são destruídas pela perturbação  $H'$  em alguma ordem. A solução para o problema é construir uma nova base a partir dos conjunto  $\{|n^{(0)}\rangle\}$  que diagonaliza a submatrix  $H'_{kn}$  (para  $k, n \leq q$ ).

Denotemos as  $q$  funções que diagonalizam  $H'_{kn}$  representadas por  $\{|\bar{n}^{(0)}\rangle\}$ , com  $\langle \bar{m}^{(0)} | \bar{n}^{(0)} \rangle = \delta_{mn}$ ,

$$|\bar{n}^{(0)}\rangle = \sum_{k \leq q} a_{nk} |k^{(0)}\rangle \quad a_{nk} = \langle k^{(0)} | \bar{n}^{(0)} \rangle. \quad (9.96)$$

Esta combinação linear dos auto-estados degenerados diagonaliza  $H'_{k,n}$  tal que

$$\langle \bar{k}^{(0)} | H' | \bar{n}^{(0)} \rangle = H'_{kn} \delta_{kn}. \quad (n, k \leq q). \quad (9.97)$$

Estes auto-estados quando adicionados aos auto-estados não degenerados adicionais, dada pelo auto-estados  $\{|n^{(0)}\rangle, n > q\}$ , levam a base

$$\mathcal{B} = \{|\bar{1}^{(0)}\rangle, |\bar{2}^{(0)}\rangle, \dots, |\bar{q}^{(0)}\rangle, |q+1^{(0)}\rangle, |q+2^{(0)}\rangle, \dots\}. \quad (9.98)$$

Observe que todos os elementos desta base são auto-estados de  $H_0$ .

Vamos verificar agora que os elementos diagonais da submatriz  $qXq$  de  $H'$  levam a correção para a energia. Da equação de Schrodinger total

$$H |n\rangle = (H_0 + \lambda H') |n\rangle = E_n |n\rangle \quad (9.99)$$

Substituindo

$$\left. \begin{aligned} |n\rangle &= |\bar{n}^{(0)}\rangle + \lambda |\bar{n}^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\bar{n}^{(2)}\rangle + \dots \\ E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \end{aligned} \right\} (n \leq q) \quad (9.100)$$

na equação de Schrodinger (9.99) e separando termos de mesma potência em  $\lambda$  nos leva ao conjunto de equações

$$(H_0 - E_n^{(0)}) | \bar{n}^{(0)} \rangle = 0 \quad (9.101)$$

$$(H_0 - E_n^{(0)}) | \bar{n}^{(1)} \rangle = (E_n^{(1)} - H') | \bar{n}^{(0)} \rangle \quad (9.102)$$

$$(H_0 - E_n^{(0)}) | \bar{n}^{(2)} \rangle = (E_n^{(1)} - H') | \bar{n}^{(1)} \rangle + E_n^{(2)} | \bar{n}^{(0)} \rangle \quad (9.103)$$

.

A primeira equação, é o problema não perturbado. A segunda equação vai dar o correção de primeira ordem para a energia. Para isso, vamos multiplicar a equação (9.102) pela esquerda por  $\langle m^{(0)} |$ , com  $(m \leq q)$ . Visto que  $E_m^{(0)} = E_n^{(0)}$  Isto nos leva

$$\langle m^{(0)} | (E_n^{(1)} - H') | \bar{n}^{(0)} \rangle = 0. \quad (9.104)$$

Usando agora a relação (9.96) temos

$$\sum_{k=1}^q (H'_{mk} - E_n^{(1)} \delta_{mk}) a_{nk} = 0 \quad (m, n \leq q) \quad (9.105)$$

com os elementos  $H'_{mk}$  dados por

$$H'_{mk} = \langle m^{(0)} | H' | k^{(0)} \rangle. \quad (9.106)$$

A equação (9.105) pode ser escrita na forma matricial, ou seja,

$$\begin{pmatrix} H'_{11} - E_n^{(1)} & H'_{12} & H'_{13} & \cdot & H'_{1q} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_n^{(1)} & H'_{23} & \cdot & H'_{2q} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ H'_{1q} & \cdot & \cdot & \cdot & H'_{qq} - E_n^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{n1} \\ a_{n2} \\ \cdot \\ \cdot \\ a_{nq} \end{pmatrix} = 0. \quad (9.107)$$

A este sistema tem solução não trivial se o determinante da matriz for igual a zero, isto é

$$\det | H'_{mk} - E_n^{(1)} \delta_{mk} | = 0. \quad (9.108)$$

Resolvendo este sistema obtemos a correção para a energia  $E_n^{(1)}$  e também os coeficientes  $a_{nk}$  da expansão (9.96) .

Para obtermos a correção de primeira ordem na auto-função, vamos multiplicar a equação (9.102) por  $\langle m^{(0)} |$ , isto é

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle m^{(0)} | \bar{n}^{(1)} \rangle = \langle m^{(0)} | E_n^{(1)} | \bar{n}^{(0)} \rangle - \langle m^{(0)} | H' | \bar{n}^{(0)} \rangle \quad (9.109)$$

que é diferente de zero somente se  $m > q$ . Visto que  $\langle m^{(0)} | E_m^{(1)} | \bar{n}^{(0)} \rangle = 0$  para  $m > q$ , e escrevendo

$$| \bar{n}^{(1)} \rangle = \sum_k a_{nk}^{(1)} | k^{(0)} \rangle, \quad (9.110)$$

com a soma sobre  $k$  para todos os elementos da base (9.98) e substituindo na equação (9.109) nos dá

$$a_{nm}^{(1)} = \frac{\langle m^{(0)} | H' | \bar{n}^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \quad (9.111)$$

. Isto nos leva a correção para a auto-função em primeira ordem das auto-funções

$$| \bar{n}^{(1)} \rangle = \sum_{m>q} \frac{\langle m^{(0)} | H' | \bar{n}^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} | m^{(0)} \rangle. \quad (9.112)$$

A correção para segunda ordem na energia é obtida por um procedimento equivalente a partir da equação (9.103). Ou seja, multiplicando (9.103) por  $\langle m^{(0)} |$  com  $(m \leq q)$ , temos

$$\langle m^{(0)} | H_0 - E_n^{(0)} | \bar{n}^{(2)} \rangle = \langle m^{(0)} | E_n^{(1)} - H' | \bar{n}^{(1)} \rangle + E_n^{(2)} \langle m^{(0)} | \bar{n}^{(0)} \rangle. \quad (9.113)$$

Como  $H_0 | m^{(0)} \rangle = E_m^{(0)} | m^{(0)} \rangle$ ,  $E_m^{(0)} = E_n^{(0)}$  e

$$\langle m^{(0)} | \bar{n}^{(1)} \rangle = \sum_{p>q} \frac{\langle p^{(0)} | H' | \bar{n}^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}} \langle m^{(0)} | p^{(0)} \rangle = 0,$$

ficamos com

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} \langle m^{(0)} | \bar{n}^{(0)} \rangle &= \langle m^{(0)} | H' | \bar{n}^{(1)} \rangle \\ &= \sum_{p>q} \frac{\langle m^{(0)} | H' | p^{(0)} \rangle \langle p^{(0)} | H' | \bar{n}^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}}. \end{aligned} \quad (9.114)$$

Levando em conta que  $| \bar{n}^{(0)} \rangle = \sum_{k<q} a_{nk} | k^{(0)} \rangle$  ficamos com

$$\sum_{k<q} \left[ \sum_{p>q} \frac{\langle m^{(0)} | H' | p^{(0)} \rangle \langle p^{(0)} | H' | k^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}} - E_n^{(2)} \delta_{mk} \right] a_{nk} = 0, \quad (9.115)$$

ou seja

$$\sum_{k<q} [H'_{mk} - E_n^{(2)} \delta_{mk}] a_{nk} = 0 \quad (9.116)$$

que é uma equação matricial semalhante a (9.107) com  $E_n^{(1)} \rightarrow E_n^{(2)}$  e os elementos  $H'_{mk}$  dados por

$$H'_{mk} = \sum_{p>q} \frac{\langle m^{(0)} | H' | p^{(0)} \rangle \langle p^{(0)} | H' | k^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}}, \quad (m, k \leq q). \quad (9.117)$$

Nesta nova base (9.98) as ambiguidades devido a degenerescência de  $H_0$  são eliminadas, e teremos as auto-energias de  $H$  dadas perturbativamente por

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots \quad (9.118)$$

com  $E_n^{(1)}$  e  $E_n^{(2)}$  dado pelas solução da equação matricial (9.107) no caso de  $n \leq q$  e pelas relações dadas na teoria não degenerada para  $n > q$ .

Para as auto-funções, temos

$$|n\rangle = |\bar{n}^{(0)}\rangle + |\bar{n}^{(1)}\rangle + |\bar{n}^{(2)}\rangle + \dots \quad (n \leq q) \quad (9.119)$$

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + |n^{(1)}\rangle + |n^{(2)}\rangle + \dots \quad (n > q) \quad (9.120)$$

com  $|\bar{n}^{(1)}\rangle$  dada por (9.112) e  $|\bar{n}^{(2)}\rangle$  obtido por um processo semelhante a partir da equação (9.103). Para caso de  $n > q$  as correções  $|n^{(1)}\rangle$  e  $|n^{(2)}\rangle$  obtidas da teoria não degenerada.

#### *Exemplo 4 - Sistema de três estados*

Vamos considerar um sistema físico descrito pelo operador  $\hat{H}$ , representado numa dada base, descrito pela matriz

$$\hat{H} \doteq \begin{pmatrix} A & 0 & \lambda \\ 0 & A & \lambda \\ \lambda & \lambda & B \end{pmatrix}, \quad (9.121)$$

sendo  $B > A$ . Os auto-valores de  $\hat{H}$ , dados pela solução da equação de Schrodinger  $\hat{H} |n\rangle = E_n |n\rangle$ , pode ser obtido através da solução da equação

$$\det [\hat{H} - \hat{I}E_n] = 0, \quad (9.122)$$

o que nos fornece os três auto-valores, para o caso de  $\lambda \ll (B - A)$

$$E_1 = A \quad (9.123)$$

$$E_2 = \frac{A+B}{2} + \frac{\sqrt{(A-B)^2 + 8\lambda^2}}{2} \approx A - \frac{2\lambda^2}{(B-A)} \quad (9.124)$$

$$E_3 = \frac{A+B}{2} - \frac{\sqrt{(A-B)^2 + 8\lambda^2}}{2} \approx B + \frac{2\lambda^2}{(B-A)}. \quad (9.125)$$

Observe no entanto que  $\hat{H}$  pode ser escrito como a soma de dois termos  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$ , sendo

$$\hat{H}_0 \doteq \begin{pmatrix} A & 0 & 0 \\ 0 & A & 0 \\ 0 & 0 & B \end{pmatrix} \quad (9.126)$$

e

$$\hat{H}' \doteq \begin{pmatrix} 0 & 0 & \lambda \\ 0 & 0 & \lambda \\ \lambda & \lambda & 0 \end{pmatrix}. \quad (9.127)$$

No caso de  $\lambda \ll (B - A)$ , poderíamos tratar o problema usando teoria de perturbação. Observe que  $\hat{H}_0$  apresenta dupla degenerescência. Os auto-valores de  $\hat{H}_0$  são

$$E_1^{(0)} = E_2^{(0)} = A \quad \text{e} \quad E_3^{(0)} = B, \quad (9.128)$$

cujos correspondentes auto-estados são

$$|1^{(0)}\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |2^{(0)}\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |3^{(0)}\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (9.129)$$

Para calcularmos os auto-valores de  $\hat{H}$  usando a teoria de perturbação, temos que da teoria não-degenerada

$$E_n^{(1)} = \langle n^{(0)} | \hat{H}' | n^{(0)} \rangle \quad E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle n^{(0)} | \hat{H}' | k^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \quad (9.130)$$

Como  $\langle n^{(0)} | \hat{H}' | n^{(0)} \rangle = 0$  para os três auto-estados temos que a correção de primeira ordem é nula. A correção de segunda ordem calculada com a expressão acima leva a problemas para  $n = 1, 2$  visto que estes estados são degenerados. No entanto para o terceiro estado temos

$$E_3^{(2)} = \sum_{k \neq 3} \frac{|\langle 3^{(0)} | \hat{H}' | k^{(0)} \rangle|^2}{E_3^{(0)} - E_k^{(0)}} = \frac{|\langle 3^{(0)} | \hat{H}' | 1^{(0)} \rangle|^2}{E_3^{(0)} - E_1^{(0)}} + \frac{|\langle 3^{(0)} | \hat{H}' | 2^{(0)} \rangle|^2}{E_3^{(0)} - E_2^{(0)}} = \frac{2\lambda^2}{(B - A)}, \quad (9.131)$$

que é o resultado da expansão da solução exata para  $\lambda \ll (B - A)$ .

A correção dos dois primeiros estados deve ser efetuada usando-se a teoria de perturbação degenerada. Novamente temos que a correção de primeira ordem é nula visto que  $\langle m^{(0)} | \hat{H}' | n^{(0)} \rangle = 0$  para  $m, n = 1, 2$ . A correção de segunda ordem é obtida da equação matricial

$$\begin{pmatrix} \frac{\langle 1^{(0)} | \hat{H}' | 3^{(0)} \rangle \langle 3^{(0)} | \hat{H}' | 1^{(0)} \rangle}{A - B} - E_n^{(2)} & \frac{\langle 1^{(0)} | \hat{H}' | 3^{(0)} \rangle \langle 3^{(0)} | \hat{H}' | 2^{(0)} \rangle}{A - B} \\ \frac{\langle 2^{(0)} | \hat{H}' | 3^{(0)} \rangle \langle 3^{(0)} | \hat{H}' | 1^{(0)} \rangle}{A - B} & \frac{\langle 2^{(0)} | \hat{H}' | 3^{(0)} \rangle \langle 3^{(0)} | \hat{H}' | 2^{(0)} \rangle}{A - B} - E_n^{(2)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{n1} \\ a_{n2} \end{pmatrix} = 0 \quad (9.132)$$

ou

$$\begin{pmatrix} \frac{\lambda^2}{A-B} - E_n^{(2)} & \frac{\lambda^2}{A-B} \\ \frac{\lambda^2}{A-B} & \frac{\lambda^2}{A-B} - E_n^{(2)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{n1} \\ a_{n2} \end{pmatrix} = 0 . \quad (9.133)$$

O determinante da matriz  $2 \times 2$  acima no fornece dois auto-valores

$$E_1^{(2)} = 0 \quad \text{e} \quad E_2^{(2)} = \frac{2\lambda^2}{A-B} . \quad (9.134)$$

Observe que para os dois primeiros auto-estados, nos quais  $\hat{H}_0$  apresentava degenerescência, aplicamos a teoria de perturbação degenerada. No entanto, para o terceiro estado, no qual  $\hat{H}_0$  não apresentava degenerescência, usamos a teoria de perturbação não degenerada. Os auto valores de energia de  $\hat{H}$ , até segunda ordem, são dados por

$$E_1 = E_1^{(0)} + E_1^{(1)} + E_2^{(2)} = A \quad (9.135)$$

$$E_2 = E_2^{(0)} + E_2^{(1)} + E_2^{(2)} = A - \frac{2\lambda^2}{B-A} \quad (9.136)$$

$$E_3 = E_3^{(0)} + E_3^{(1)} + E_3^{(2)} = B + \frac{2\lambda^2}{B-A} . \quad (9.137)$$

O resultado acima nos leva que os auto-valores de  $\hat{H}$  calculados com a teoria de perturbação é exatamente o mesmo da expansão do caso exato para  $\lambda \ll (B-A)$ .

Para os auto-valores obtidos para os estados degenerados podemos determinar os auto-estados correspondentes que diagonalizam  $\hat{H}'$ . Para o primeiro auto-valor,  $E_1^{(2)}$ , temos

$$\begin{pmatrix} \frac{\lambda^2}{A-B} & \frac{\lambda^2}{A-B} \\ \frac{\lambda^2}{A-B} & \frac{\lambda^2}{A-B} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{11} \\ a_{12} \end{pmatrix} = 0 , \quad (9.138)$$

o que nos leva

$$a_{11} = -a_{12} . \quad (9.139)$$

Usando a condição de normalização

$$|a_{11}|^2 + |a_{12}|^2 = 1 , \quad (9.140)$$

obtemos que  $a_{11} = -a_{12} = \pm 1/\sqrt{2}$ , ou seja

$$|\bar{1}^{(0)}\rangle = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} [ |1^{(0)}\rangle - |2^{(0)}\rangle ] . \quad (9.141)$$

Igualmente, para o segundo auto-valor,  $E_2^{(2)} = \frac{2\lambda^2}{A-B}$ , temos

$$\begin{pmatrix} \frac{-\lambda^2}{A-B} & \frac{\lambda^2}{A-B} \\ \frac{\lambda^2}{A-B} & \frac{-\lambda^2}{A-B} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{21} \\ a_{22} \end{pmatrix} = 0 , \quad (9.142)$$

o que nos leva

$$a_{21} = a_{22} . \quad (9.143)$$

Usando a condição de normalização

$$|a_{21}|^2 + |a_{22}|^2 = 1 , \quad (9.144)$$

obtemos que  $a_{11} = a_{12} = \pm 1/\sqrt{2}$ , ou seja

$$|\bar{2}^{(0)}\rangle = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} [ |1^{(0)}\rangle + |2^{(0)}\rangle ] . \quad (9.145)$$

A nova base é constituída pelo conjunto de auto-estados

$$\mathbf{B} = \{ |\bar{1}^{(0)}\rangle, |\bar{2}^{(0)}\rangle, |3^{(0)}\rangle \} . \quad (9.146)$$

A partir desta nova base podemos calcular as correções para os auto-estados de  $\hat{H}$ , dado em primeira ordem por

$$|\bar{n}^{(1)}\rangle = \sum_{m>q} \frac{\langle m^{(0)} | \hat{H}' | \bar{n}^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |m^{(0)}\rangle \quad \text{para} \quad n = 1, 2 \quad (9.147)$$

e

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle m^{(0)} | \hat{H}' | n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |m^{(0)}\rangle \quad \text{para} \quad n = 3 . \quad (9.148)$$

Usando os elementos da base (9.146) obtemos facilmente que,

$$|\bar{1}^{(1)}\rangle = \frac{\langle 3^{(0)} | \hat{H}' | \bar{1}^{(0)} \rangle}{A - B} |3^{(0)}\rangle = 0 , \quad (9.149)$$

$$|\bar{2}^{(1)}\rangle = \frac{\langle 3^{(0)} | \hat{H}' | \bar{2}^{(0)} \rangle}{A - B} |3^{(0)}\rangle = \frac{\sqrt{2}\lambda}{A - B} |3^{(0)}\rangle , \quad (9.150)$$

e

$$|3^{(1)}\rangle = \frac{\langle 1^{(0)} | \hat{H}' | 3^{(0)} \rangle}{B - A} |1^{(0)}\rangle + \frac{\langle 2^{(0)} | \hat{H}' | 3^{(0)} \rangle}{B - A} |2^{(0)}\rangle = \frac{\lambda}{B - A} |1^{(0)}\rangle + \frac{\lambda}{B - A} |2^{(0)}\rangle . \quad (9.151)$$

Como exercício, encontre as auto-funções exatas de  $\hat{H}$  e compare com os resultados acima no caso que  $\lambda \ll (B - A)$ .

#### *Exemplo 5 - Efeito Stark ( $n=2$ )*

Vamos considerar um segundo exemplo da aplicação da teoria de perturbação degenerada. Consideremos um átomo de hidrogênio no primeiro estado excitado,  $n = 2$ , sob a ação de um campo elétrico. O Hamiltoniano do sistema pode ser escrito como

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' , \quad (9.152)$$

Sendo  $\hat{H}_0$  o Hamiltoniano do átomo de hidrogênio

$$\hat{H}_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} , \quad (9.153)$$

cujo auto-valores da energia são  $E_n^{(0)} = -\frac{Z^2\mu e^4}{2\hbar^2 n^2}$ , e o auto-estados <sup>6</sup>,

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = \langle \mathbf{r} | nlm \rangle = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) . \quad (9.154)$$

Observe que para  $n = 2$ , temos quatro estados com o mesmo valor de energia,

$$\psi_{200}(r, \theta, \phi), \psi_{211}(r, \theta, \phi), \psi_{210}(r, \theta, \phi), \psi_{21-1}(r, \theta, \phi) . \quad (9.155)$$

Na representação matricial, usando esses quatro estados como base, podemos escrever

$$\hat{H}_0 \doteq \begin{pmatrix} E_2^{(0)} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_2^{(0)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_2^{(0)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_2^{(0)} \end{pmatrix} , \quad (9.156)$$

cujos correspondentes auto-estados

$$|1^{(0)}\rangle = |200\rangle \doteq \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |2^{(0)}\rangle = |210\rangle \doteq \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (9.157)$$

$$|3^{(0)}\rangle = |211\rangle \doteq \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |4^{(0)}\rangle = |21-1\rangle \doteq \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} ; . \quad (9.158)$$

O potencial perturbativo, para o campo elétrico tomado na direção  $z$ ,

$$\hat{H}' = -e\phi(\mathbf{r}) = e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r} = eEr \cos(\theta) , , \quad (9.159)$$

Observe que podemos escrever

$$\hat{H}' = eEr \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0(\theta, \phi) , . \quad (9.160)$$

---

<sup>6</sup>Lembre-se que

$$Y_0^0(\theta, \phi) = (1/4\pi)^{1/2} \quad Y_1^0(\theta, \phi) = (3/4\pi)^{1/2} \cos(\theta) , .$$



A representação matricial de  $\hat{H}'$ , na base dos auto-estados de  $\hat{H}_0$ , é dada por

$$\hat{H}' \doteq \begin{pmatrix} \langle 1^{(0)} | \hat{H}' | 1^{(0)} \rangle & \langle 1^{(0)} | \hat{H}' | 2^{(0)} \rangle & \langle 1^{(0)} | \hat{H}' | 3^{(0)} \rangle & \langle 1^{(0)} | \hat{H}' | 4^{(0)} \rangle \\ \langle 2^{(0)} | \hat{H}' | 1^{(0)} \rangle & \langle 2^{(0)} | \hat{H}' | 2^{(0)} \rangle & \langle 2^{(0)} | \hat{H}' | 3^{(0)} \rangle & \langle 2^{(0)} | \hat{H}' | 4^{(0)} \rangle \\ \langle 3^{(0)} | \hat{H}' | 1^{(0)} \rangle & \langle 3^{(0)} | \hat{H}' | 2^{(0)} \rangle & \langle 3^{(0)} | \hat{H}' | 3^{(0)} \rangle & \langle 3^{(0)} | \hat{H}' | 4^{(0)} \rangle \\ \langle 4^{(0)} | \hat{H}' | 1^{(0)} \rangle & \langle 4^{(0)} | \hat{H}' | 2^{(0)} \rangle & \langle 4^{(0)} | \hat{H}' | 3^{(0)} \rangle & \langle 4^{(0)} | \hat{H}' | 4^{(0)} \rangle \end{pmatrix} /; , \quad (9.161)$$

sendo os elemento da matriz  $\hat{H}'_{ij}$  dados por

$$\langle i^{(0)} | \hat{H}' | j^{(0)} \rangle = \langle nlm | \hat{H}' | n'l'm' \rangle = \int d^3\mathbf{r} \psi_{nlm}^*(\mathbf{r}) \hat{H}' \psi_{n'l'm'}(\mathbf{r}) . \quad (9.162)$$

O cálculo explícito de cada elemento acima nos leva

$$\hat{H}' \doteq \begin{pmatrix} 0 & -3aeE & 0 & 0 \\ -3aeE & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} . \quad (9.163)$$

Os auto-valores de  $\hat{H}$ , até primeira ordem, usando a teoria de perturbação degenerada é obtida da relação

$$\det | \hat{H}'_{ij} - E_n^{(1)} \delta_{ij} | = 0 . \quad (9.164)$$

Como a matriz (9.163) é bloco diagonal, obtemos facilmente as duas raízes não nulas dadas por

$$E_1^{(1)} = 3aeE \quad E_2^{(1)} = -3aeE . \quad (9.165)$$

Para estes correspondentes auto-valores, obtemos os auto-estados

$$| \bar{1}^{(0)} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (| 1^{(0)} \rangle - | 2^{(0)} \rangle) , \quad (9.166)$$

e

$$| \bar{2}^{(0)} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (| 1^{(0)} \rangle + | 2^{(0)} \rangle) \quad (9.167)$$

---

#### *Exemplo 6 - Estrutura fina do átomo de hidrogênio*

Uma descrição real do átomo de hidrogênio envolve um Hamiltoniano complexo incluindo vários efeitos, como por exemplo interação spin-órbita e efeitos relativísticos que levam a estrutura fina do átomo de hidrogênio, os quais tornam a solução exata inviável. No entanto, podemos considerar os níveis de energia levando em conta apenas o potencial Coulombiano e tratar os termos adicionais como perturbação. Desta forma podemos considerar o Hamiltoniano não perturbado dado por

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (9.168)$$

cujos auto-valores são

$$E_n^{(0)} = -\frac{13.6eV}{n^2} . \quad (9.169)$$

A contribuição do acoplamento spin órbita pode ser escrita como

$$\hat{H}'_1 = \left( \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{m^2 c^2 r^3} \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}} . \quad (9.170)$$

Considerando que  $\hat{H}'_1$  é diagonal na base dos auto-estados de  $\hat{J}^2$ ,  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{S}^2$  e  $\hat{J}_z$ , de forma que usando a teoria não degenerada, obtemos as correção para os níveis de energia

$$E_n^{(1)} = \frac{(E_n^{(0)})^2}{mc^2} \left[ n \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{l(l+1/2)(l+1)} \right] , \quad (9.171)$$

sendo  $j$  o número quântico relacionado como o momento angular total  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ .

Visto que a velocidade do elétron não é tão pequena, o termo de energia cinética correta deve ser dado pela teoria relativística,

$$T = \sqrt{\mathbf{p}^2 c^2 + m^2 c^4} - mc^2 . \quad (9.172)$$

Fazendo a expansão para  $\mathbf{p} < mc$ ,

$$T = mc^2 \left[ 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{\mathbf{p}}{mc} \right)^2 - \frac{1}{8} \left( \frac{\mathbf{p}}{mc} \right)^4 + \dots - 1 \right] = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3 c^2} + \dots . \quad (9.173)$$

O primeiro termo corresponde a energia cinética não relativística. O segundo termo é a correção de mais baixa ordem que vem da teoria relativística. Este termo pode ser tratado usando teoria de perturbação, assumindo

$$\hat{H}'_2 = -\frac{\hat{p}^4}{8m^3 c^2} , \quad (9.174)$$

o qual nos fornece a correção

$$E_n^{(1)} = -\frac{(E_n^{(0)})^2}{2mc^2} \left[ \frac{4n}{l+1/2} - 3 \right] . \quad (9.175)$$

Somando as contribuições devida a interação spin-órbita e relativística, obtemos<sup>7</sup>

$$E_n^{(1)} = \frac{(E_n^{(0)})^2}{2mc^2} \left[ 3 - \frac{4n}{j+1/2} \right] . \quad (9.176)$$

---

<sup>7</sup>Note que  $j = l \pm 1/2$ , de forma que tratando o sinal mais e o sinal menos separadamente podemos verificar que o resultado pode ser escrito de uma forma compacta como mostrado na equação (9.176).

Desta forma os níveis de energia do átomo de hidrogênio pode ser escrita como

$$E_{nj} = -\frac{13.6eV}{n^2} \left[ 1 + \frac{\alpha^2}{n^2} \left( \frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right) \right], \quad (9.177)$$

sendo  $\alpha \cong 1/137.036$  a constante de estrutura fina. Observe que com a adição destas correções temos um quebra de degenerescência dos níveis de energia do operador  $\hat{H}_0$  (veja figura 9.3). O resultado acima obtido através da teoria de perturbação não é exato. A expressão correta é obtida através da equação de Dirac. No entanto uma expansão do resultado exato até ordem  $\alpha^2$  reproduz o resultado acima (note que  $\alpha \ll 1$ ). Efeitos adicionais como o Lamb shift, devido a quantização do campo Coulombiano, e a estrutura hiperfina, devido a interação magnética entre os momentos de dipolo do elétron e o próton, fornecem correções em escalas menores aos níveis de energia do átomo de hidrogênio. Correções devido ao movimento do núcleo podem ser tomada repassando a massa  $m$  pela massa reduzida.

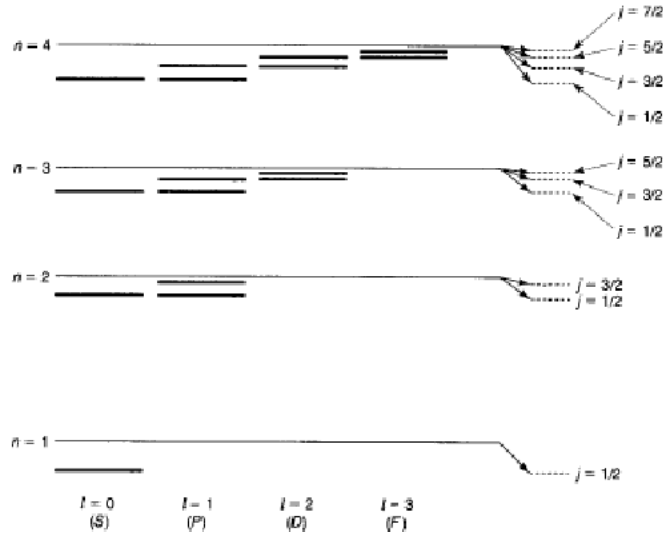


Figura 9.3: Níveis de energia do átomo de hidrogênio incluído a estrutura fina.

### 9.3 Teoria de Perturbação Dependente do Tempo

A teoria de perturbação dependente do tempo é aplicada em sistemas inicialmente não perturbados que são auto-estados de  $\hat{H}_0$ . Então a perturbação  $\hat{H}'(t)$  é introduzida. Resta saber qual a probabilidade, de após um tempo  $t$ , a transição para um outro estado de  $\hat{H}_0$  ocorra.

A hamiltoniana total do problema é

$$\hat{H}(r, t) = \hat{H}_0(r) + \lambda \hat{H}'(r, t), \quad (9.178)$$

com o parâmetro  $\lambda$  pequeno tal que justifique a série perturbativa.

Os auto-estados dependente do tempo de  $\hat{H}_0$  são

$$|n, t\rangle^{(0)} = |n^{(0)}\rangle e^{-\frac{iE_n^{(0)}t}{\hbar}}, \quad (9.179)$$

que vem do fato que

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |n, t\rangle^{(0)} = \hat{H}_0 |n, t\rangle^{(0)} = E_n^{(0)} |n, t\rangle^{(0)}. \quad (9.180)$$

Suponha que para  $t > 0$  o sistema está num estado arbitrário

$$|u, t\rangle = \sum_n C_n(t) |n, t\rangle^{(0)}, \quad (9.181)$$

onde o coeficiente  $C_n(t) = {}^{(0)}\langle n, t | u, t \rangle$ , tal que  $|C_n(t)|^2$  dá a probabilidade de que uma medida encontre o sistema no estado  $|n, t\rangle^{(0)}$  após o tempo  $t$ . Para obtermos os coeficientes  $C_n(t)$ , usemos que  $|u, t\rangle$  é solução da equação de Schrodinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |u, t\rangle = \hat{H}(r, t) |u, t\rangle = [\hat{H}_0(r) + \lambda \hat{H}'(r, t)] |u, t\rangle, \quad (9.182)$$

e a expansão (9.181). Ou seja

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_n C_n(t) |n, t\rangle^{(0)} \right) = [\hat{H}_0(r) + \lambda \hat{H}'(r, t)] \left( \sum_n C_n(t) |n, t\rangle^{(0)} \right). \quad (9.183)$$

Usando (9.180) temos

$$i\hbar \sum_n \left( \frac{\partial}{\partial t} C_n(t) \right) |n, t\rangle^{(0)} = \lambda \sum_n C_n(t) \hat{H}'(r, t) |n, t\rangle^{(0)}, \quad (9.184)$$

e multiplicando pelo bra  ${}^{(0)}\langle k, t |$ , obtemos

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} C_k(t) = \lambda \sum_n C_n(t) {}^{(0)}\langle k, t | \hat{H}'(r, t) | n, t \rangle^{(0)}. \quad (9.185)$$

Onde foi usado o fato que  ${}^{(0)}\langle k, t | n, t \rangle^{(0)} = \delta_{k,n}$ .

Vamos agora escrever o coeficiente  $C_k(t)$  como uma expansão em potências de  $\lambda$ ,

$$C_k(t) = C_k^{(0)}(t) + \lambda C_k^{(1)}(t) + \lambda^2 C_k^{(2)}(t) + \dots \quad (9.186)$$

Substituindo agora na eq. (9.185) e agrupando os termos de mesma potência em  $\lambda$  obtemos,

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} C_k^{(0)}(t) &= 0 \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} C_k^{(1)}(t) &= \sum_n H'_{kn} C_n^{(0)}(t) \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} C_k^{(2)}(t) &= \sum_n H'_{kn} C_n^{(1)}(t) \\ &\vdots \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} C_k^{(s)}(t) &= \sum_n H'_{kn} C_n^{(s-1)}(t) \end{aligned} \quad (9.187)$$

onde  $H'_{kn} = {}^{(0)}\langle k, t | \hat{H}'(r, t) | n, t \rangle^{(0)}$ .

Vamos agora supor que inicialmente o problema é definido como auto-estado de  $H_0$ , isto é, para o tempo inicial  $t = t_0$  os sistema estava num auto-estado de  $H_0$  dado por  $|l, t_0\rangle^{(0)}$ . Assim,

$$|u, t \rightarrow t_0\rangle = |l, t_0\rangle^{(0)} = \sum_n \delta_{nl} |n, t_0\rangle^{(0)}, \quad (9.188)$$

ou seja,

$$C_n^{(0)}(t_0) = \delta_{nl}. \quad (9.189)$$

Como  $C_n^{(0)}(t)$  é uma constante, então para qualquer  $t$  teremos  $C_n^{(0)}(t) = \delta_{nl}$ . Deste modo a segunda equação em (9.187) nos leva

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} C_k^{(1)}(t) = \sum_n H'_{kn} C_n^{(0)} = H'_{kl}, \quad (9.190)$$

ou então

$$C_k^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t H'_{kl}(\vec{r}, t') dt'. \quad (9.191)$$

Se tivermos  $\hat{H}'(\vec{r}, t)$  fatorável, ou seja,

$$\hat{H}'(\vec{r}, t) = \hat{H}'(\vec{r}) f(t), \quad (9.192)$$

então, usando  $|n, t\rangle^{(0)} = e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle^{(0)}$ , obtemos que

$$H'_{kl}(\vec{r}, t') = {}^{(0)}\langle k, t | H'(\vec{r}, t) | l, t \rangle^{(0)} = {}^{(0)}\langle k | \hat{H}'(\vec{r}) | l \rangle^{(0)} e^{i\omega_{kl} t} f(t), \quad (9.193)$$

com  $\hbar\omega_{kl} = E_k - E_l$ , e o coeficiente  $C_k^{(1)}(t)$  pode ser escrito como

$$C_k^{(1)}(t) = \frac{H'_{kl}(\vec{r})}{i\hbar} \int_{t_0}^t e^{i\omega_{kl}t'} f(t') dt'. \quad (9.194)$$

sendo  $H'_{kl}(\vec{r}) = \langle k^{(0)} | H'(\vec{r}) | l^{(0)} \rangle$ .

Assim a probabilidade do sistema inicial no estado  $|l, t_0\rangle^{(0)}$  ir para o estado<sup>8</sup>  $|k, t\rangle^{(0)}$  após um tempo  $t$  devido a perturbação  $H'$  em primeira ordem é dada por

$$P_{l \rightarrow k} = |C_k^{(1)}(t)|^2 = \frac{|H'_{kl}(\vec{r})|^2}{\hbar^2} \left| \int_{t_0}^t e^{i\omega_{kl}t'} f(t') dt' \right|^2. \quad (9.195)$$

Podemos também definir a razão de transição de probabilidade descrita por

$$W_{lk} \equiv \frac{dP_{lk}}{dt}. \quad (9.196)$$

Em muitos casos os estados finais estão comprimidos em um quase contínuo de estados. Se a densidade de estados finais é  $g(E_k)$ , então o número de estados com energia entre  $E_k$  e  $E_k + dE_k$  é

$$dN = g(E_k) dE_k. \quad (9.197)$$

Desta forma a probabilidade de transição entre os estados como largura  $2\Delta$  centrado em  $E_k$  é dada por

$$\overline{P}_{lk} = \int_{E_k - \Delta}^{E_k + \Delta} P_{lk}(E'_k) g(E'_k) dE'_k. \quad (9.198)$$

Igualmente temos

$$\overline{W}_{lk} \equiv \frac{d\overline{P}_{lk}}{dt}. \quad (9.199)$$

### 9.3.1 Perturbação Harmônica

Considere o caso de perturbação da forma

$$\hat{H}'(r, t) = \hat{H}(r) f(t) \quad \text{com} \quad f(t) = 2 \cos(\omega t) \quad (9.200)$$

sendo aplicada sobre o sistema  $H_0$  no instante  $t = 0$ . Desta forma o coeficiente  $C_k^{(1)}$  fica

$$C_k^{(1)} = \frac{H'_{kl}(\vec{r})}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{kl}t'} \left( e^{-i\omega t'} + e^{i\omega t'} \right) dt' \quad (9.201)$$

---

<sup>8</sup>Observe que ambos os estados  $|l, t_0\rangle^{(0)}$  e  $|k, t\rangle^{(0)}$  são auto-estados de  $H_0$

que após ser integrada pode ser escrita como

$$C_k^{(1)} = \frac{2H'_{kl}(\vec{r})}{i\hbar} \left[ \frac{e^{i(\omega_{kl}-\omega)t/2}}{\omega_{kl}-\omega} \text{Sin}[(\omega_{kl}-\omega)t/2] + \frac{e^{i(\omega_{kl}+\omega)t/2}}{\omega_{kl}+\omega} \text{Sin}[(\omega_{kl}+\omega)t/2] \right] \quad (9.202)$$

A contribuição dominante vem dos valores de  $\omega \approx \pm\omega_{kl}$ , denominada de frequência de ressonância (veja esquema na figura (9.4).

Vamos considerar o caso que o campo de radiação incidente excita somente estados de alta energia, assim  $\omega_{kl} \geq 0$ . Neste caso o termo dominante é o primeiro em  $C_k^{(1)}(t)$



$$P_{l \rightarrow k} = \frac{4 |H'_{kl}(\vec{r})|^2}{\hbar^2(\omega_{kl}-\omega)^2} \text{Sin}^2[(\omega_{kl}-\omega)t/2] \quad (9.203)$$

Figura 9.4: Emissão estimulada e absorção ressonante.

que leva a distribuição mostrada na figura (9.5).

Observe que o estado com maior probabilidade de ser excitado, é quando  $\hbar(\omega_{kl}-\omega) = \Delta E \sim 2\pi\hbar/t$ , ou seja, se a perturbação é aplicada por um tempo grande, em um sistema de partículas idênticas, temos

$$\Delta E \Delta t \simeq \hbar \quad (9.204)$$

que reflete a relação de incerteza para a energia.

Da mesma forma, para o caso que o campo de radiação incidente induz emissão estimulada, assim  $\omega_{kl} \leq 0$ . Neste caso o termo dominante é o segundo em  $C_k^{(1)}(t)$

$$P_{l \rightarrow k} = \frac{4 |H'_{kl}(\vec{r})|^2}{\hbar^2(\omega_{kl}+\omega)^2} \text{Sin}^2[(\omega_{kl}+\omega)t/2] \quad (9.205)$$

### Evolução de tempo longo

Escrevendo a formula de absorção e emissão juntas,

$$P_{l \rightarrow k} = \frac{4 |H'_{kl}(\vec{r})|^2}{\hbar^2(\omega_{kl} \pm \omega)^2} \text{Sin}^2[(\omega_{kl} \pm \omega)t/2] \quad (9.206)$$

onde o sinal  $\pm$  refere-se a emissão e absorção respectivamente. Usando a representação da função delta

$$\delta(\omega) = \frac{2}{\pi} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\text{Sin}(\omega t/2)}{\omega^2 t}, \quad (9.207)$$

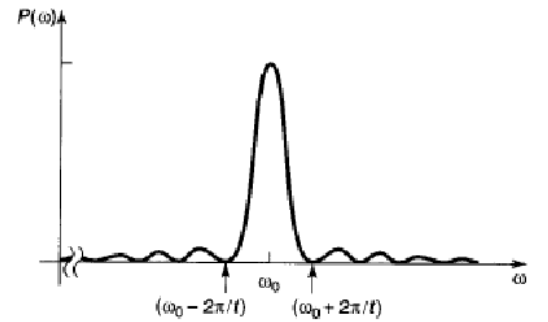


Figura 9.5: Gráfico de  $P(\omega)$  versus  $\omega$  para  $t$  fixo.

temos que a probabilidade de transição de estado  $|l, t\rangle^{(0)}$  para o estado  $|k, t\rangle^{(0)}$ , no limite de tempo longo, é dada por

$$P_{l \rightarrow k} = \frac{2\pi t}{\hbar^2} |H'_{kl}(\vec{r})|^2 \delta(\omega_{kl} \pm \omega) . \quad (9.208)$$

A razão de probabilidade de transição

$$W_{lk} \equiv \frac{dP_{lk}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |H'_{kl}(\vec{r})|^2 \delta(\omega_{kl} \pm \omega) . \quad (9.209)$$

A presença da delta implica na conservação de energia, visto que  $\Delta E \Delta t \simeq 2\pi\hbar$ , que para  $\Delta t \rightarrow \infty$ , temos  $\Delta E \rightarrow 0$ , ou seja,  $E_k = E_l \pm \hbar\omega$ .

### Aproximação de tempo curto

Para um pequeno intervalo de tempo, tal que  $(\omega_{kl} - \omega)t \ll 1$ , expandindo a função em série de Taylor, temos

$$P_{l \rightarrow k} = \frac{t^2}{\hbar^2} |H'_{kl}(\vec{r})|^2 . \quad (9.210)$$

A razão de probabilidade de transição

$$W_{lk} \equiv \frac{dP_{lk}}{dt} = \frac{2t}{\hbar^2} |H'_{kl}(\vec{r})|^2 . \quad (9.211)$$

### Regra de Ouro de Fermi

No caso em que os estados excitados se encontram numa banda de densidade  $g(E_k)$ , então

$$\overline{P}_{lk} = \int_{E_k - \Delta}^{E_k + \Delta} P_{lk}(E'_k) g(E'_k) dE'_k . \quad (9.212)$$

Introduzindo a variável  $\beta = (\omega_{kl} - \omega)t/2$ , temos para  $E_l$ ,  $t$  e  $\omega$  fixos,

$$dE'_k = \frac{2\hbar}{t} d\beta , \quad (9.213)$$

ou então,

$$\overline{P}_{lk} = \frac{2t}{\hbar} \int_{-\delta}^{\delta} g(E'_k) |H'_{kl}(\vec{r})|^2 \frac{\sin^2(\beta)}{\beta^2} d\beta . \quad (9.214)$$

Sendo  $2\delta$  o espaçamento em  $\beta$ . Podemos sem introduzir grande erro repassar os limites  $(-\delta, \delta)$  por  $(-\infty, \infty)$  e assumir  $g(E'_k)$  e  $H'_{kl}(\vec{r})$  constantes. Desta forma ficamos com

$$\overline{P}_{lk} = \frac{2t}{\hbar} g(E_k) |H'_{kl}(\vec{r})|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2(\beta)}{\beta^2} d\beta , \quad (9.215)$$



ou seja,

$$\overline{P}_{lk} = \left[ \frac{2\pi}{\hbar} g(E_k) | H'_{kl}(\vec{r}) |^2 \right] t . \quad (9.216)$$

A razão de transição fica independente do tempo,

$$\overline{W}_{lk} = \frac{2\pi}{\hbar} g(E'_k) | H'_{kl}(\vec{r}) |^2 , \quad (9.217)$$

conhecida como regra de ouro de Fermi.

### 9.3.2 Radiação de Corpo Negro

Vamos aplicar a teoria de perturbação para estudar a radiação de corpo negro (fórmula de Planck). Os estados do átomos excitados estão pouco espaçados, ou seja, um quase contínuo. Considere dois estados neste contínuo com energia  $E_k$  e  $E_l$ . Fótons com energia  $\hbar\nu = |E_k - E_l|$  são absorvidos ou emitidos quando átomos mudam de estados  $E_k \leftrightarrow E_l$ .

A razão com que átomos no estado  $E_k$  decaem por emissão estimulada é proporcional ao número de átomos  $N_k$  e ao campo de radiação, ou seja a densidade de fótons  $u(\nu)$ . A razão com que átomos com energia  $E_k$  decaem por emissão espontânea é proporcional somente ao número de átomos  $N_k$ . Assim a taxa de transição total do decaimento de átomos do estado com energia  $E_k$  para o de energia  $E_l$  é dado por

$$\tilde{W}_{kl} = [A_{kl} + B_{kl}u(\nu)]N_k = W_{kl}N_k , \quad (9.218)$$

sendo  $W_{kl}$  a taxa de probabilidade de transição por átomo. Os coeficientes de proporcionalidades  $A$  e  $B$  são conhecidos como coeficientes de Einstein.

Átomos do estado com energia  $E_l$  podem ser excitados para o estado com energia  $E_k$  somente pela absorção de fótons com energia  $\hbar\nu = E_k - E_l$ . Assim a taxa e elevação de nível do estado com energia  $E_l$  para  $E_k$  é

$$\tilde{W}_{lk} = B_{lk}u(\nu)N_l = W_{lk}N_l . \quad (9.219)$$

No equilíbrio, temos que

$$\tilde{W}_{kl} = \tilde{W}_{lk} , \quad (9.220)$$

ou seja

$$\frac{N_l}{N_k} = \frac{[A_{kl} + B_{kl}u(\nu)]}{B_{lk}u(\nu)} . \quad (9.221)$$

A razão  $N_l/N_k$  é obtida da mecânica estatística. Se a energia de um conjunto de átomos a temperatura  $T$  é dividida tal que  $N_1$  átomos tem energia  $E_1$ ,  $N_2$  átomos tem

energia  $E_2$ , etc, e a energia total é constante, então a distribuição mais provável de energia é a distribuição de Boltzmann,  $N_i = e^{-E_i/k_B T}$ , de forma que

$$\frac{N_l}{N_k} = e^{(E_k - E_l)/k_B T} = e^{h\nu/k_B T} . \quad (9.222)$$

Substituindo (9.222) em (9.221) e isolando  $u(\nu)$ , obtemos

$$u(\nu) = \frac{A_{kl}}{B_{lk}e^{h\nu/k_B T} - B_{kl}} . \quad (9.223)$$

Consideremos agora a interação entre os momento de dipolo dos átomos da parede,  $\mathbf{d}$  e o campo de radiação,  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 2\cos(\omega t)$ ,

$$H'(r, t) = -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E} = -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}_0 2\cos(\omega t). \quad (9.224)$$

Usando o resultado da teoria de perturbação dependente do tempo para perturbação harmônica,

$$W_{lk} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |H'_{kl}(r)|^2 \delta(\omega_{kl} - \omega), \quad (9.225)$$

ou seja

$$W_{lk} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle k | \mathbf{d} \cdot \mathbf{E} | l \rangle|^2 \delta(\omega_{kl} - \omega). \quad (9.226)$$

Se o campo elétrico é isotrópico, então,

$$|\langle k | \mathbf{d} \cdot \mathbf{E} | l \rangle|^2 = \frac{1}{3} \langle E_0^2 \rangle |\mathbf{d}_{lk}|^2 , \quad (9.227)$$

sendo  $\mathbf{d}_{lk} = \langle k | \mathbf{d} | l \rangle$ . Além disso, a densidade de energia associada a frequência  $\omega$  é

$$U(\omega) = \frac{1}{2\pi} \langle E_0^2 \rangle , \quad (9.228)$$

de forma que podemos escrever

$$W_{lk} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} U(\omega) |\mathbf{d}_{lk}|^2 \delta(\omega_{kl} - \omega). \quad (9.229)$$

Escrevendo  $u(\nu) = u(\omega_{kl}) = U(\omega)\delta(\omega_{kl} - \omega)$ , a equação (9.219)

$$W_{lk} = B_{lk}u(\nu) = B_{lk}U(\omega)\delta(\omega_{kl} - \omega) . \quad (9.230)$$

Das duas últimas equações

$$B_{lk} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} |\mathbf{d}_{lk}|^2 . \quad (9.231)$$

Contudo

$$|\mathbf{d}_{lk}|^2 = |\langle k | \mathbf{d} | l \rangle|^2 = \langle k | \mathbf{d} | l \rangle \cdot \langle l | \mathbf{d} | k \rangle = |\langle l | \mathbf{d} | k \rangle|^2 = |\mathbf{d}_{kl}|^2 . \quad (9.232)$$

Logo temos que  $B_{lk} = B_{kl}$ . O que nos permite escrever a equação para radiação do campo eletromagnético com

$$u(\nu) = \frac{A/B}{e^{h\nu/k_B T} - 1} . \quad (9.233)$$

Usando que no limite  $h \rightarrow 0$  devemos obter o resultado clássico,  $u_{RJ} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T$ , temos que  $A/B = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}$ , o seja

$$u(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1} , \quad (9.234)$$

que é a fórmula de radiação de Planck. Observe que tanto o resultado clássico como a expressão de Planck satisfaz a relação  $u(\nu) = \nu^3 f(\nu/T)$ , o que nos leva a lei de Stefan para a radiação total, ou seja  $\int u(\nu) d\nu \propto T^4$ .

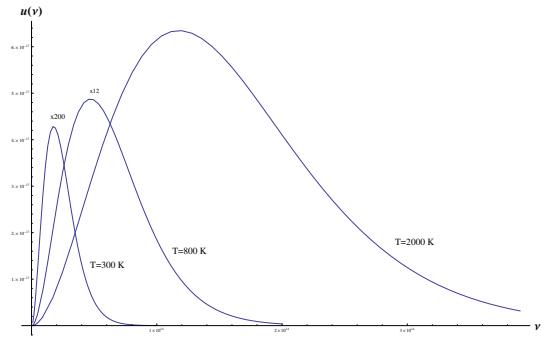


Figura 9.6: Radiação de corpo negro

### Dedução alternativa da fórmula de Planck

A interação do campo eletromagnético com a matéria está relacionada com o momento de dipolo do átomo e o campo de radiação. Temos que a radiação emitida por um dipolo oscilante pode ser escrita como

$$\delta E = \frac{2e^2}{3mc^3} (2\pi\nu)^2 \bar{\epsilon} , \quad (9.235)$$

sendo  $\bar{\epsilon}$  a energia média de um oscilador. Por outro lado, o trabalho feito em um oscilador por segundo devido a radiação do campo eletromagnético é dada por

$$\delta W = \frac{\pi e^2}{3m} u(\nu) , \quad (9.236)$$

sendo  $u(\nu)$  a densidade de energia espectral do campo de radiação.

No equilíbrio, estas duas quantidades de energia devem ser iguais, ou seja,

$$u(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \bar{\epsilon} . \quad (9.237)$$

Usando a mecânica estatística clássica, temos que a energia média de um oscilador é dada por

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int_0^\infty \varepsilon e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon}{\int_0^\infty e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon} = -\frac{d}{d\beta} \log \left[ \int_0^\infty e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon \right] = -\frac{d}{d\beta} \log \left[ \frac{1}{\beta} \right] = \frac{1}{\beta} = k_B T, \quad (9.238)$$

levando a expressão clássica de Rayleigh-Jeans

$$u(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T. \quad (9.239)$$

Por outro lado, usando a mecânica estatística quântica, temos que a energia média de um oscilador é a soma de um múltiplo de quanta finito de energia  $\varepsilon_0$  ponderada pelo peso de Boltzmann, isto é,

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_{n=0}^\infty n\varepsilon_0 e^{-n\beta\varepsilon_0}}{\sum_{n=0}^\infty e^{-n\beta\varepsilon_0}} = -\frac{d}{d\beta} \log \left[ \sum_{n=0}^\infty e^{-n\beta\varepsilon_0} \right] = -\frac{d}{d\beta} \log \left[ \frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon_0}} \right] = \frac{\varepsilon_0}{e^{\beta\varepsilon_0} - 1}, \quad (9.240)$$

levando a fórmula de Planck para a radiação do corpo negro se escrevermos  $\varepsilon_0 = h\nu$ ,

$$u(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1}. \quad (9.241)$$

## 9.4 Aproximação Adiabática

Considere que  $\hat{H}'(\mathbf{r}, t)$  é ligado adiabaticamente, ou seja, mudando suavemente como tempo. Desta forma, para cada instante de tempo a Hamiltoniana pode ser tratada como constante e uma solução aproximada pode ser obtida.

Temos o teorema que nos diz que para uma variação for adiabática, se o sistema originalmente estava no  $l$ -éssimo estado de  $\hat{H}_0$ , irá no fim de uma perturbação adiabática ser encontrado no  $l$ -éssimo estado da nova Hamiltoniana:

**Teorema Adiabático:** Se uma partícula estava inicialmente no  $l$ -éssimo estado de  $\hat{H}_i$ , ela será conduzida para o  $l$ -éssimo estado de  $\hat{H}_f$  após uma perturbação adiabática.

Por exemplo, se uma partícula se encontrava no estado fundamental de um poço infinito,

$$\psi_0^i(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right), \quad (9.242)$$

e se mudarmos a parede suavemente até o poço ficar com largura  $2a$ , a partícula será encontrada no estado

$$\psi_0^f(x) = \sqrt{\frac{1}{a}} \sin\left(\frac{\pi x}{2a}\right). \quad (9.243)$$

Vamos verificar a demonstração do teorema usando a teoria de perturbação dependente do tempo. Em primeira ordem temos

$$C_k^{(1)}(t) = \frac{H'_{kl}(\mathbf{r})}{i\hbar} \int_{t_0}^t f(t') e^{i\omega_{kl}t'} dt' . \quad (9.244)$$

escrevendo  $e^{i\omega_{kl}t'} = \frac{1}{i\omega_{kl}} \frac{d}{dt'} e^{i\omega_{kl}t'}$  temos, após uma integração por partes (com  $t_0 \rightarrow -\infty$ ),

$$C_k^{(1)}(t) = -\frac{H'_{kl}(\mathbf{r})}{\hbar\omega_{kl}} \int_{t_0}^t f(t') \frac{d}{dt'} e^{i\omega_{kl}t'} dt' = -\frac{H'_{kl}(\mathbf{r})}{\hbar\omega_{kl}} \left\{ f(t') e^{i\omega_{kl}t'} - \int_{-\infty}^t e^{i\omega_{kl}t'} \frac{d}{dt'} f(t') \right\} . \quad (9.245)$$

Se  $f(t)$  muda suavemente com o tempo o segundo termo é pequeno comparado com o primeiro

$$C_k^{(1)}(t) \approx -\frac{H'_{kl}(\mathbf{r})}{\hbar\omega_{kl}} f(t) e^{i\omega_{kl}t} = -\frac{1}{\hbar\omega_{kl}} H'_{kl}(\mathbf{r}, t) e^{i\omega_{kl}t} . \quad (9.246)$$

Considerando que o sistema esta no estado estacionário  $|l, t\rangle^{(0)}$  em  $t < 0$ . Após um tempo  $t$ , o sistema se encontra no estado

$$|u, t\rangle = |l, t\rangle^{(0)} + \sum_{k \neq l} C_k(t) |k, t\rangle^{(0)} . \quad (9.247)$$

Se a perturbação é suave, podemos escrever

$$|u, t\rangle \simeq e^{-i\omega_l t} |u\rangle . \quad (9.248)$$

Substituindo (9.246) e (9.248) em (9.247), obtemos

$$|u\rangle e^{-i\omega_l t} = |l\rangle^{(0)} e^{-i\omega_l t} - \sum_{k \neq l} \frac{1}{\hbar\omega_{kl}} H'_{kl}(\mathbf{r}, t) e^{i\omega_{kl}t} |k\rangle^{(0)} e^{-i\omega_k t} , \quad (9.249)$$

ou seja, usando  $\hbar\omega_{kl} = E_k^{(0)} - E_l^{(0)}$ , temos

$$|u\rangle = |l\rangle^{(0)} + \sum_{k \neq l} \frac{H'_{kl}(\mathbf{r}, t)}{E_l^{(0)} - E_k^{(0)}} |k\rangle^{(0)} , \quad (9.250)$$

que é o mesmo resultado da teoria de perturbação independente do tempo. Contudo, na teoria de perturbação independente do tempo o estado  $|u\rangle$  é o  $l$ -éssimo estado da nova Hamiltoniana  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$ , visto que o sistema estava originalmente no  $l$ -éssimo estado de  $\hat{H}_0$ . Este é exatamente o resultado do teorema adiabático.

## 9.5 Método Variacional

O método perturbativo é útil quando já conhecemos a solução de um problema exato, cuja hamiltoniana é similar ao problema a ser tratado perturbativamente. Quando isso não acontece, nós podemos usar o método variacional para determinar a energia aproximada do estado fundamental.

Para encontrar o valor aproximado para  $E_0$ , suponha a auto-função teste  $|\tilde{0}\rangle$ , como tentativa para imitar o verdadeiro estado fundamental  $|0\rangle$ . Esta função teste escolhida deve satisfazer as condições de contorno do problema. Definindo o valor da energia encontrado com a auto-função teste

$$\overline{H} \equiv \frac{\langle \tilde{0} | H | \tilde{0} \rangle}{\langle \tilde{0} | \tilde{0} \rangle}, \quad (9.251)$$

nós temos um teorema que prova que

$$\overline{H} \geq E_0. \quad (9.252)$$

Ou seja, podemos obter o limite superior de  $E_0$  considerando vários estados testes, de forma que o menor valor encontrado corresponde a função teste mais próxima do auto-estado correto de  $\hat{H}$ .

**Prova que  $\overline{H} \geq E_0$ .**

Vamos expandir o auto-estado teste  $|\tilde{0}\rangle$  em termos dos auto-estados de  $H$ , ou seja  $H|k\rangle = E_k|k\rangle$ , tal que

$$|\tilde{0}\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} |k\rangle \langle k | \tilde{0} \rangle, \quad (9.253)$$

e agora substituindo em (9.251) obtemos

$$\overline{H} \equiv \frac{\sum_{k=0}^{\infty} |\langle k | \tilde{0} \rangle|^2 E_k}{\sum_{k=0}^{\infty} |\langle k | \tilde{0} \rangle|^2}. \quad (9.254)$$

Esta equação pode ser ainda ser escrita como

$$\overline{H} \equiv \frac{\sum_{k=0}^{\infty} |\langle k | \tilde{0} \rangle|^2 (E_k - E_0)}{\sum_{k=0}^{\infty} |\langle k | \tilde{0} \rangle|^2} + E_0. \quad (9.255)$$

Como o primeiro termo da equação acima é sempre maior ou igual a zero, temos então que

$$\overline{H} \geq E_0. \quad (9.256)$$

É claro que se  $|\tilde{0}\rangle = |0\rangle$  teremos que  $\overline{H} = E_0$ .

Uma das propriedades do método variacional é que se o auto-estado teste diferir do auto-estado verdadeiro por ordem  $\varepsilon$  então a energia aproximada  $\bar{H}$  difere de  $E_0$  em ordem  $\varepsilon^2$ . Prove esta afirmação.

Podemos também aplicar o método variacional para os estados excitados. Porém neste caso teremos que

$$\bar{H}_n \equiv \frac{\langle \tilde{n} | H | \tilde{n} \rangle}{\langle \tilde{n} | \tilde{n} \rangle} \geq E_n. \quad (9.257)$$

somente se

$$\langle 0 | \tilde{n} \rangle = \langle 1 | \tilde{n} \rangle = \dots = \langle n-1 | \tilde{n} \rangle = 0, \quad (9.258)$$

ou seja a auto-função teste seja ortogonal as  $(n-1)$ -éssimas auto-funções de  $H$ . A prova disto pode ser demonstrada de modo semelhante ao caso anterior. Ou seja, escrevendo

$$| \tilde{n} \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} | k \rangle \langle k | \tilde{n} \rangle. \quad (9.259)$$

Mas devido a condição (9.258) temos os  $n$  primeiros termos da série são nulos, isto é,

$$| \tilde{n} \rangle = \sum_{k=n}^{\infty} | k \rangle \langle k | \tilde{n} \rangle. \quad (9.260)$$

Desta forma a equação (9.257) fica

$$\bar{H}_n \equiv \frac{\sum_{r,s=n}^{\infty} \langle \tilde{n} | r \rangle \langle r | H | s \rangle \langle s | \tilde{n} \rangle}{\sum_{r=n}^{\infty} \langle \tilde{n} | r \rangle \langle r | \tilde{n} \rangle}. \quad (9.261)$$

Como  $H | s \rangle = E_s | s \rangle$ , a equação acima pode ser ainda ser escrita como

$$\bar{H}_n \equiv \frac{\sum_{s=n}^{\infty} | \langle s | \tilde{n} \rangle |^2 (E_s - E_n)}{\sum_{k=n}^{\infty} | \langle s | \tilde{n} \rangle |^2} + E_n. \quad (9.262)$$

Novamente como o primeiro termo da equação acima é sempre maior ou igual a zero, a equação (9.257) fica demonstrada.

O método variacional não diz por si qual o estado teste que deve ser usado. O que se faz na realidade é caracterizar o estado teste por um ou mais parâmetros,  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$ , e calcular  $\bar{H}$ . Neste caso,  $\bar{H}$  'e função dos parâmetros introduzidos, de forma que podemos então minimizar  $\bar{H}$  tomando a primeira derivada com respeito a estes parâmentros igual a zero, isto é,

$$\frac{\partial \bar{H}}{\partial \lambda_1} = 0; \quad \frac{\partial \bar{H}}{\partial \lambda_2} = 0; \quad \dots \quad (9.263)$$

Desta forma podemos calcular os melhores valores de  $\lambda_1, \lambda_2, \dots$  e então substituir novamente em  $\bar{H}$  para obter o valor otimizado da energia.

---

*Exemplo 6 - Poço Infinito*

O potencial do poço infinito é

$$V = \begin{cases} 0 & |x| < a \\ \infty & |x| \geq a \end{cases} . \quad (9.264)$$

A solução exata para o estado fundamental é dada por

$$\psi_0(x) = \langle x | 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos\left(\frac{\pi x}{2a}\right) , \quad (9.265)$$

cujo auto-valor de energia é

$$E_0 = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \left(\frac{\pi^2}{4a^2}\right) . \quad (9.266)$$

Vamos agora tratar o problema usando o método variacional. Temos que  $\tilde{\psi}_0(x)$  deve se anular em  $x = \pm a$ . Vamos supor a solução da forma

$$\psi_0(x) = \langle x | 0 \rangle = a^2 - x^2 \quad \text{para} \quad |x| < a . \quad (9.267)$$

Usando a expressão do método variacional, o valor obtido para a energia do estado fundamental é dada por

$$\overline{H} = \frac{\langle \tilde{0} | H | \tilde{0} \rangle}{\langle \tilde{0} | \tilde{0} \rangle} = \frac{\int dx dx' \langle \tilde{0} | x \rangle \langle x | H | x' \rangle \langle x' | \tilde{0} \rangle}{\int dx \langle \tilde{0} | x \rangle \langle x | \tilde{0} \rangle} , \quad (9.268)$$

Como  $\tilde{\psi}_0(x) = 0$  para  $|x| < a$ ;

$$\overline{H} = \frac{\int_{-a}^a dx dx' \tilde{\psi}_0^*(x) \langle x | \frac{p^2}{2m} | x' \rangle \tilde{\psi}_0(x)}{\int_{-a}^a dx |\tilde{\psi}_0(x)|^2} , \quad (9.269)$$

ou seja

$$\overline{H} = \frac{\int_{-a}^a dx \tilde{\psi}_0^*(x) \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right] \tilde{\psi}_0(x)}{\int_{-a}^a dx |\tilde{\psi}_0(x)|^2} . \quad (9.270)$$

Substituído a expressão para  $\tilde{\psi}_0(x)$ , e efetuando as integrações, obtemos

$$\overline{H} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{5}{2a^2} \right) = \frac{10}{\pi^2} E_0 \approx 1.013\% E_0 . \quad (9.271)$$

Note que usando uma função teste simples obtemos um resultado com apenas 1.3% de erro. Se por outro lado introduzirmos um parâmetro na solução teste,

$$\psi_0(x) = \langle x | 0 \rangle = a |^\lambda - |x|^\lambda \quad \text{com} \quad \lambda > 0 . \quad (9.272)$$



e repetirmos os cálculos anteriores, obteremos

$$\overline{H} = \frac{\hbar^2}{4ma^2} \left[ \frac{(\lambda + 1)(2\lambda + 1)}{(2\lambda - 1)} \right] . \quad (9.273)$$

Minimizando em relação a  $\lambda$ ,

$$\frac{\partial \overline{H}}{\partial \lambda} = \frac{\hbar^2}{4ma^2} \left[ \frac{4\lambda^2 - 4\lambda - 5}{(1 - 2\lambda)^2} \right] = 0 , \quad (9.274)$$

o que implica em

$$4\lambda^2 - 4\lambda - 5 = 0 \quad \text{ou seja} \quad \lambda = \frac{1 \pm \sqrt{6}}{2} . \quad (9.275)$$

Substituindo a raiz positiva em  $\overline{H}$ , obtemos

$$\overline{H} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} \left[ \frac{5 + 2\sqrt{6}}{\pi^2} \right] \approx 1.00298 E_0 , \quad (9.276)$$

ou seja, um erro da ordem de 0,3%.

#### *Exemplo 7 - Oscilador Harmônico Unidimensional*

Considere o caso do Oscilador Harmônico Unidimensional cujo Hamiltoniano é

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 . \quad (9.277)$$

Use o método variacional para calcular a energia do estado fundamental, usando a função teste da forma

$$\psi_0(x) = \langle x | 0 \rangle = \frac{N}{a^2 - x^2} , \quad (9.278)$$

sendo  $a$  o parâmetro variacional e  $N$  a constante de normalização. Usando a expressão do método variacional, o valor obtido para a energia do estado fundamental é dada por

$$\overline{H} = \frac{\langle \tilde{0} | H | \tilde{0} \rangle}{\langle \tilde{0} | \tilde{0} \rangle} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx \tilde{\psi}_0^*(x) \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right] \tilde{\psi}_0(x)}{\int_{-\infty}^{\infty} dx |\tilde{\psi}_0(x)|^2} = \frac{\hbar^2}{4ma^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 a^2 . \quad (9.279)$$

Minimizando em relação ao parâmetro  $a$

$$\frac{\partial \overline{H}}{\partial a} = -\frac{2\hbar^2}{4ma^3} + m\omega^2 a = 0 , \quad (9.280)$$

o que implica em

$$a^2 = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\hbar}{m\omega} . \quad (9.281)$$

Substituindo a raiz positiva em  $\overline{H}$ , obtemos

$$\overline{H} = \frac{1}{\sqrt{2}} \hbar \omega . \quad (9.282)$$

Como sabemos, a solução exata para o estado fundamental do O.H. é  $\frac{1}{2} \hbar \omega$ , ou seja, temos  $\overline{H} > E_0$ .

*Exemplo 8 - Estado Fundamental do átomo de He*

A Hamiltoniana do átomo de He é

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) , \quad (9.283)$$

sendo  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$  a posição dos dois elétrons em relação ao núcleo. Sabemos que o valor experimental da energia de ionização requerida para remover um simples elétron é dada por

$$E_g = -78.795 \text{ eV} . \quad (9.284)$$

Se ignorarmos o termo de interação elétron-elétron,  $\hat{H}$  se separa em duas Hamiltonianas independentes de átomos tipo Hidrogênio, cuja solução exata é

$$\psi_{100}^Z(\mathbf{r}) = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-Zr/a} . \quad (9.285)$$

cuja energia é  $E_n^Z = \frac{C(Ze^2)^2}{n^2}$ , sendo  $Z$  o número de prótons do núcleo.

Usando a solução do átomo de Hidrogênio com  $e \rightarrow 2e$ , e escrevendo a solução como o produto das soluções independentes

$$\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{100}(\mathbf{r}_1)\psi_{100}(\mathbf{r}_2) = \frac{8}{\pi a^3} e^{-2(r_1+r_2)/a} \quad (9.286)$$

cuja energia

$$E_g = 8E_1^H = -109 \text{ eV} . \quad (9.287)$$

O valor da energia do estado fundamental assumindo o átomo de  $He$  como sendo a soma de dois átomos de Hidrogênio leva a um valor estimado da energia do estado fundamental muito longe do valor verificado experimentalmente.

Vamos agora usar o princípio variacional para fazer a estimativa do valor da energia do estado fundamental do átomo de  $He$ . Vamos considerar como função teste o produto das soluções do átomo de Hidrogênio dada por (9.286), no entanto considerando o Hamiltoniano dado pela equação (9.283),

$$\overline{H} = 8E_1^H + \langle V_{ee} \rangle , \quad (9.288)$$

sendo

$$\langle V_{ee} \rangle = \langle \psi_0 | V_{ee} | \psi_0 \rangle = \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 \psi_0^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) V_{ee}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (9.289)$$

ou seja,

$$\langle V_{ee} \rangle = \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left( \frac{8}{\pi a^3} \right)^2 \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 \frac{e^{-4(r_1+r_2)/a}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} . \quad (9.290)$$

Usando coordenadas esféricas e efetuando as integrações obtemos

$$\langle V_{ee} \rangle = \frac{5}{4a} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) = -\frac{5}{2} E_1^H = 34 \text{ eV} , \quad (9.291)$$

ou seja,

$$\overline{H} = -75 \text{ eV} . \quad (9.292)$$

A solução anterior ignorava a interação  $e - e$ . Considerando que cada elétron blinda a interação do outro com o núcleo, podemos usar a carga efetiva nuclear  $Z$  no lugar  $Z = 2$ . Ou seja, usando a função teste

$$\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{Z^3}{\pi a^3} e^{-Z(r_1+r_2)/a} , \quad (9.293)$$

e escrevendo o Hamiltoniano como

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{Z-2}{r_1} + \frac{Z-2}{r_2} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) , \quad (9.294)$$

obtemos para  $\overline{H}$

$$\overline{H} = \left( -2Z^2 + \frac{27}{4} Z \right) E_1^H . \quad (9.295)$$

Minimizando em relação a  $Z$ ,

$$\frac{\overline{H}}{dZ} = \left( -4Z + \frac{27}{4} \right) E_1^H = 0 \quad \Rightarrow \quad Z = \frac{27}{16} = 1.69 , \quad (9.296)$$

o que nos leva a

$$\overline{H} = \frac{1}{2} \left( \frac{3}{2} \right)^6 E_1^H = -77.5 \text{ eV} , \quad (9.297)$$

ou seja, um valor muito próximo ao valor experimental  $78.7975 \text{ eV}$ .

---

## 9.6 Método de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock consiste em um modelo auto-consistente para determinar o potencial atômico efetivo para um átomo com  $Z$  elétrons. O método contém três princípios básicos:

- Cada elétron move-se num campo central referente ao potencial central e a densidade de elétrons remanescente.
- A equação de Schrodinger é resolvida para cada elétron neste campo central e as auto-funções resultantes são feitas auto-consistentes com o campo a partir do qual elas são calculadas.
- A função de onda é o produto das auto-funções normalizadas de cada elétron

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_z) = \phi(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_2)\dots\phi(\mathbf{r}_z).$$

Dos dois primeiros itens temos que cada elétron satisfaz a equação de Schrodinger

$$\hat{H}_k \phi_k(\mathbf{r}_k) = E_k \phi_k(\mathbf{r}_k) , \quad (9.298)$$

sendo

$$\hat{H}_k = \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + W(\mathbf{r}_k) \right] \quad (9.299)$$

com

$$W(\mathbf{r}_k) = V_c(\mathbf{r}_k) + V_k(\mathbf{r}_k) , \quad (9.300)$$

no qual

$$V_c(\mathbf{r}_k) = -\frac{Ze^2}{r_k}$$

é o potencial Coulombiano devido ao núcleo e

$$V_k(\mathbf{r}_k) = \int \sum_{j \neq k} |\phi_j(\mathbf{r}_j)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|} d\mathbf{r}_j .$$

A aproximação auto-consistente resume-se em:

- Um potencial central aproximado  $W(\mathbf{r}_k)$  é assumido

$$W(\mathbf{r}_k) \rightarrow W^{(1)}(\mathbf{r}_k)$$

- As auto-funções são computadas empregando esta aproximação

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + W^{(1)}(\mathbf{r}_k) \right] \phi_k^{(1)}(\mathbf{r}_k) = E_k^{(1)} \phi_k^{(1)}(\mathbf{r}_k)$$

- Com as auto-funções de primeira ordem  $\{\phi_k^{(1)}(\mathbf{r}_k)\}$  em mãos a densidade de carga  $e^2 |\phi_k^{(1)}(\mathbf{r}_k)|^2$  é calculada.
- Então determina-se o potencial atômico de segunda ordem  $W^{(2)}(\mathbf{r}_k)$ .

O esquema é repetido iterativamente até que

$$W^{(n+1)}(\mathbf{r}_k) \approx W^{(n)}(\mathbf{r}_k).$$

## 9.7 Exercícios

1) Um Oscilador Harmônico Unidimensional de carga  $e$  é perturbado por um campo elétrico de força  $\varepsilon$  na direção  $x$  positivo.

a) Calcule a mudança de energia em cada nível até segunda ordem na perturbação.

b) Mostre que esse problema pode se resolvido exatamente e compare com o resultado da aproximação perturbativa.

c) Repita o cálculo para o oscilador tri-dimensional.

2) Um Oscilador Harmônico Unidimensional é perturbado com uma energia potencial extra  $bx^3$ . Calcule a mudança de cada nível de energia até segunda ordem usando a teoria de perturbação.

3) Ache a primeira ordem do Efeito Stark para o átomo de hidrogênio no estado  $n = 3$ . Desenhe a disposição dos níveis de energia.

4) Mostre que o método WKB dá os resultados corretos para os auto-valores de todos os estados do oscilador harmônico.

5) Aplique a aproximação WKB para o movimento de uma partícula de massa  $m$  sujeita ao potencial igual a  $-V_0$  para  $x = 0$ , mudando linearmente até que ele iguale a zero para  $x = \pm a$ , e seja zero para  $|x| > a$ . Ache todos os níveis de energia ligados obtidos nessa aproximação se  $mV_0a^2/\hbar^2 = 40$ .

6) Considere uma partícula em um poço de potencial infinito assimétrico dado pelo potencial

$$V(x) = \begin{cases} b & \text{para } 0 < x < a/2 \\ 0 & \text{para } a/2 < x < a \\ \infty & \text{para } x < 0 \text{ e } x > a \end{cases} \quad (9.301)$$

Use a teoria de perturbação não degenerada para calcular a correção de primeira ordem da energia e da auto-função. Obs: Considere como problema exato o poço de potencial infinito de largura  $a$

7) A hamiltoniana para um sistema com dois estados pode ser escrita como

$$H = \begin{pmatrix} E_1^{(0)} & \lambda\Delta \\ \lambda\Delta & E_2^{(0)} \end{pmatrix}. \quad (9.302)$$

Os auto-valores para o problema não perturbado ( $\lambda = 0$ ) são

$$\phi_1^{(0)} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \phi_2^{(0)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (9.303)$$

a) Ache os auto-vetores e auto-valores exatos da Hamiltoniana com  $\lambda \neq 0$ .

b) Supondo  $\lambda\Delta \ll |E_1^{(0)} - E_2^{(0)}|$ , ache os auto-estados em primeira ordem da teoria de perturbação e os auto-valores da energia em segunda ordem da teoria de perturbação. Compare com o resultado exato.

8) Dado o Hamiltoniano de um corpo rígido num campo magnético

$$\hat{H} = A\hat{L}^2 + B\hat{L}_z + C\hat{L}_y, \quad (9.304)$$

com  $l = 1$ . Supondo  $B \gg C$ , use a teoria de perturbação para calcular os auto-valores aproximados da energia.

9)


Calcule em primeira ordem na teoria de perturbação a correção para a energia do estado fundamental de um átomo de hidrogênio devido a extensão espacial finita do núcleo. Por simplicidade suponha que o núcleo é esférico, de raio  $R$  e que sua carga  $Ze$  esteja distribuída uniformemente tal que o potencial seja dado por

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Ze^2}{R} \left( \frac{3}{2} - \frac{r^2}{2R^2} \right) & 0 \leq r \leq R \\ -\frac{Ze^2}{r} & r \geq R \end{cases} \quad (9.305)$$

Use que o estado fundamental do átomo de hidrogênio é  $\Psi_{100}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}$  com  $a = \hbar^2/Zme^2$  e  $V(r) = -Ze^2/r$ . Assuma que  $R \ll a$ .


10) No fenômeno de emissão quente, elétrons são retirados do metal por um campo elétrico externo. Após a aplicação do campo externo o potencial é dado na figura abaixo

onde  $E_F$  é o nível de Fermi e  $\Phi$  é a função trabalho do metal. Use a aproximação WKB para calcular o coeficiente de Transmissão.

 12) Uma partícula  $\alpha$  é o núcleo de um átomo de hélio (2 prótons e 2 neutrons) com uma energia de ligação de aproximadamente  $7\text{Mev}$ . Um modelo consistente para o processo de decaimento radioativo, decaimento  $\alpha$ , consiste num potencial de ligação das partículas  $\alpha$  ao núcleo da forma de poço esférico. Fora do poço as partículas são repelidas por uma barreira de potencial  $V = A/r$ . De modo que o potencial total fica

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & 0 \leq r \leq r_0 \\ A/r & r \geq r_0 \end{cases} \quad (9.306)$$

Use a aproximação WKB para calcular o coeficiente de transmissão para o decaimento  $\alpha$  em termos da velocidade  $v = \sqrt{2E/m}$  e do raio adimensional  $\sqrt{r_0/r_1} = \cos w$ , sendo  $r_0$  e  $r_1$  os pontos onde  $V = E$ . Qual a forma de  $T$  no limite de  $r_0 \rightarrow 0$ .

 13) Use o método WKB para estimar a energia de ligação para o potencial

$$V(x) = \frac{k}{2}(x^2 + 2\phi x). \quad (9.307)$$

Compare com o resultado exato (veja exercício 1).

13) Considere  $\bar{H} = \frac{\langle \tilde{\Psi}_0 | \hat{H} | \tilde{\Psi}_0 \rangle}{\langle \tilde{\Psi}_0 | \tilde{\Psi}_0 \rangle}$ . Mostre que se  $|\tilde{\Psi}_0\rangle$  difere do estado correto por ordem  $\epsilon$ , então  $\bar{H}$  difere da energia por um termo de ordem  $\epsilon^2$ .

14) Use a função teste  $\tilde{\Psi}(x) = Ae^{-\alpha x^2}$  para calcular a energia do estado fundamental do oscilador harmônico unidimensional.

15) Use o princípio variacional a fim de estimar a energia do estado fundamental do oscilador harmônico tri-dimensional utilizando a função teste  $\tilde{\Psi}(x) = Ae^{-\alpha r}$

16) Considere o oscilador anarmônico  $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}k\hat{x}^2 + b\hat{x}^4$ .

a) Use o método perturbativo para calcular a energia do estado fundamental em primeira ordem.

b) Use o método variacional para calcular a energia do estado fundamental tomando como solução teste  $\tilde{\Psi}(x) = Ae^{-\alpha x^2}$ .

c) Compare o resultado no caso que  $b = 0,1k^2/\hbar w$  e  $b = 0,9k^2/\hbar w$ . O que você conclui?

17) Utilize o método variacional para estimar a energia do estado fundamental do átomo de hidrogênio tomando como função teste  $\tilde{\Psi}(r) = Ae^{-\alpha r}$ .

**18)** No oscilador harmônico a função de onda do estado fundamental é  $\Psi_0(x) = \left(\frac{mw}{\hbar\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-mw x^2/2\hbar}$ . Suponha agora que o oscilador harmônico é submetido a uma perturbação de uma força  $-Fx$  ( $F \neq 0$ ). Usando a teoria de perturbação determine o deslocamento dos níveis de energia.

**19)** Seja um sistema estacionário cujo Hamiltoniano é  $\hat{H}$  e cuja função teste é dada por  $\tilde{\Psi} = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$  sendo  $\phi_1$  e  $\phi_2$  funções reais, porém não necessariamente normalizadas, e  $c_1$  e  $c_2$  são parâmetros variacionais a serem determinados. Use o método variacional, com a função teste descrita acima, para mostrar que a solução que minimiza a energia,  $E = \bar{H} = \frac{\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle}$ , pode ser obtida pela solução do sistema matricial

$$\begin{pmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - S_{12}E \\ H_{12} - S_{12}E & H_{22} - ES_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (9.308)$$

onde  $H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle$  e  $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$  com  $H_{12} = H_{21}$  e  $S_{12} = S_{21}$ .

Observe que obtemos  $E$ ,  $c_1$  e  $c_2$  diagonalizando o sistema matricial acima.

**20)** Um sistema com auto-estados discretos  $|n\rangle$  e auto-energia  $E_n$  é exposto a perturbação

$$H'(\vec{r}, t) = H'(\vec{r}) \frac{e^{-t^2/\tau^2}}{\tau\sqrt{\pi}}. \quad (9.309)$$

A perturbação é aplicada em  $t = t_0 = -\infty$ , quando o sistema está no estado fundamental.

**a)** Qual a probabilidade que para  $t = +\infty$  o sistema sofra uma transição para o estado  $|n\rangle$  com  $n \neq 0$ .

**b)** Considere a Hamiltoniana  $H'(\vec{r}) = 10^{-4} \hat{p}_x^2/2m$ , ou seja, uma partícula de massa  $m$  confinada em uma caixa de largura  $a$ . Qual o estado final para o sistema em  $t = +\infty$ ?

**21)** Considere um Oscilador Harmônico unidimensional com frequência clássica  $w_0$ . Para  $T \ll 0$  o Oscilador Harmônico está no estado fundamental. Para  $t \gg 0$  é aplicada um potencial

$$V(x, t) = F_0 \hat{x} \cos wt, \quad (9.310)$$

onde  $F_0$  é constante. Calcule qual a probabilidade do sistema se encontrar no primeiro estado excitado depois de um tempo  $t = 4\pi/w$ .

**22)** Um Oscilador Harmônico unidimensional está no estado fundamental em  $t \ll 0$ . Para  $t \geq 0$  é submetido a ação da força (não potencial) na direção  $x$

$$F(t) = F_0 e^{-t/\tau}. \quad (9.311)$$

**a)** Usando a teoria de perturbação dependente do tempo, obtenha a probabilidade de encontrar o Oscilador Harmônico no primeiro estado excitado para  $t > 0$ . Mostre que para  $t \rightarrow \infty$  a expressão é independente do tempo. Isto é razoável?




b) Podemos encontrar estados excitados mais altos?

Use:  $\langle n' | \hat{x} | n \rangle = \sqrt{\hbar/2mw}(\sqrt{n}\delta_{n',n-1} + \sqrt{n+1}\delta_{n',n+1})$ .

**23)** Considere uma partícula sujeita ao potencial do Oscilador Harmônico. Para  $t < 0$  ela está no estado fundamental. Para  $t \geq 0$  uma perturbação da forma

$$H'(x, t) = A\hat{x}^2 e^{-t/\tau} \quad (9.312)$$

é aplicada. Calcule a probabilidade que, para  $t \gg \tau$ , o sistema tenha feito uma transição para um dado estado excitado.

 A Hamiltoniana não perturbada de um sistema de dois estados é representada por

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_1^{(0)} & 0 \\ 0 & E_2^{(0)} \end{pmatrix}. \quad (9.313)$$

em adição, há uma perturbação

$$V(t) = \begin{pmatrix} 0 & \lambda \cos wt \\ \lambda \cos wt & 0 \end{pmatrix}, \quad (9.314)$$

com  $\lambda$  real. Para  $t = 0$  o sistema está no primeiro estado, representado por  $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ . Assumindo que  $E_1^{(0)} - E_2^{(0)}$  não é próximo de  $\pm \hbar w$ , derive uma expressão para a probabilidade que o sistema seja encontrado no segundo estado representado por  $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ , como função de  $t$ .

# Capítulo 10

## Teoria de Espalhamento

### 10.1 Seção de Choque - Espalhamento Elástico

A configuração típica para um espalhamento experimental consiste de um feixe de partículas incidentes de energia conhecida e densidade de corrente  $\mathbf{J}_{inc}$ . O feixe é incidido sobre um alvo espalhador.

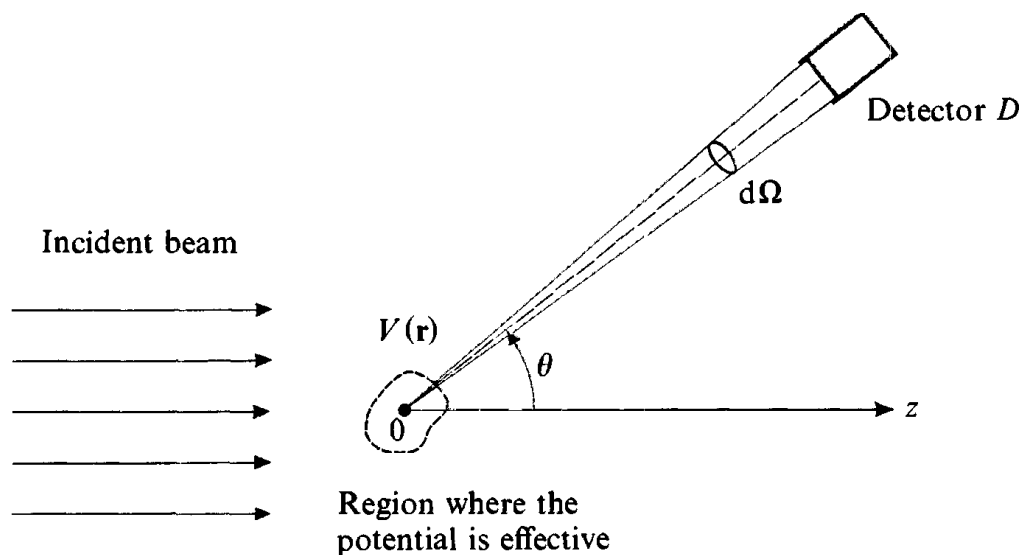


Figura 10.1: Gráfico representativo para o espalhamento.

Vamos tomar  $\mathbf{J}_{sc}$  a corrente espalhada. Assim o número de partículas espalhadas através de um elemento de superfície  $d\mathbf{S}$  é  $\mathbf{J}_{sc} \cdot d\mathbf{S}$ . Se  $d\Omega$  é o ângulo sólido coberto por  $d\mathbf{S}$  a uma distância  $r$  do alvo, então  $d\mathbf{S} = r^2 d\Omega \hat{\mathbf{e}}_r$ . número de partículas passando por  $d\mathbf{S}$  é então

$$dN = \mathbf{J}_{sc} \cdot d\mathbf{S} = r^2 \mathbf{J}_{sc,r} d\Omega . \quad (10.1)$$

Como  $dN$  deve depender da corrente  $\mathbf{J}_{inc}$ , vamos assumir que  $dN$  é proporcional a  $\mathbf{J}_{inc}$ ,

$$dN = \mathbf{J}_{inc} \cdot d\sigma , \quad (10.2)$$

sendo o fator de proporcionalidade  $d\sigma$  a seção de choque diferencial, que pode ser interpretado como a área de obstrução ao feixe incidente. A seção de choque total  $\sigma$  é

$$\sigma = \int d\sigma = \int_{4\pi} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d\Omega . \quad (10.3)$$

Vamos considerar um espalhamento elástico, em que um feixe incidente é composto por partículas livres que interagem com o centro espalhador, e são espalhadas de um forma geralmente anisotrópica. Considerando que o a função de onda do feixe incidente como partícula livre com energia  $\hbar k$  na direção  $z$

$$\phi_{inc} \simeq e^{ikz} , \quad (10.4)$$

e o feixe espalhado em todas as direções, com um fator modulador da anisotropia  $f(\theta, \phi)$ ,

$$\psi_{sc} \simeq f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} . \quad (10.5)$$

O número de partículas espalhadas em  $d\Omega$  na direção  $\hat{\mathbf{r}}_r$  é dado pela componente radial de  $\mathbf{J}_{sc}$ ,

$$J_{sc,r} = \frac{\hbar}{2mi} \left( \psi_{sc}^* \frac{\partial \psi_{sc}}{\partial r} - \psi_{sc} \frac{\partial \psi_{sc}^*}{\partial r} \right) \quad (10.6)$$

ou seja

$$J_{sc,r} = \frac{\hbar k}{mr^2} |f(\theta, \phi)|^2 . \quad (10.7)$$

Por outro lado, como o feixe incidente é somente na direção  $z$ , então

$$\mathbf{J}_{inc} = \frac{\hbar}{2mi} \left( \phi_{inc}^* \frac{\partial \phi_{inc}}{\partial z} - \phi_{inc} \frac{\partial \phi_{inc}^*}{\partial z} \right) = \frac{\hbar k}{m} . \quad (10.8)$$

Visto que o elemento do ângulo sólido  $d\Omega$  é na direção  $\hat{\mathbf{r}}_r$ , da relação

$$r^2 J_{sc,r} d\Omega = \mathbf{J}_{inc} d\sigma , \quad (10.9)$$

e usando as equações (10.7) e (10.8), temos

$$d\sigma = |f(\theta, \phi)|^2 d\Omega . \quad (10.10)$$

Assim o problema de determinar  $d\sigma$  é equivalente a construir a amplitude de espalhamento  $f(\theta, \phi)$ . Para isso precisamos resolver a equação de Schrodinger no limite assintótico,  $\phi_{sc}$ , para cada potencial específico.

Se assumirmos simetria rotacional na direção do feixe incidente, a seção de choque deverá depender somente da direção  $\theta$ , ou seja,  $f(\theta, \phi) = f(\theta)$ , logo

$$\sigma = \int d\sigma = \int |f(\theta)|^2 d\Omega = 2\pi \int |f(\theta)|^2 \sin(\theta) d\theta . \quad (10.11)$$

## 10.2 Equação de Lippmann-Schwinger

Vamos começar com a formulação para processos de espalhamento independente do tempo. A Hamiltoniana total do sistema é dada por

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} , \quad (10.12)$$

sendo

$$\hat{H}_0 = \frac{p^2}{2m}$$

o operador energia cinética. Na ausência de espalhamento  $\hat{V}$  deve ser igual a zero, e os auto-estados são os auto-estados de partícula livre  $|\mathbf{p}\rangle$ . Na presença de  $\hat{V}$ , os auto-estados diferem dos de partícula livre. No caso de espalhamento elástico a energia não muda. Assim nós devemos obter a solução da equação de Schrodinger para  $\hat{H}$  com os mesmos auto-valores de energia.

Tomemos  $|\phi\rangle$  sendo os auto-estados de energia de  $\hat{H}_0$ ,

$$\hat{H}_0 |\phi\rangle = E |\phi\rangle . \quad (10.13)$$

A equação de Schrodinger que queremos resolver é

$$(\hat{H}_0 + \hat{V}) |\psi\rangle = E |\psi\rangle , \quad (10.14)$$

com ambos  $\hat{H}_0$  e  $(\hat{H}_0 + \hat{V})$  exibindo espectro de energia contínuos. Para  $\hat{V} \rightarrow 0$  temos que  $|\psi\rangle \rightarrow |\phi\rangle$ . A solução formal para a equação (10.14) é

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \frac{1}{E - \hat{H}_0} \hat{V} |\psi\rangle . \quad (10.15)$$

Para verificar a equação acima basta multiplicar a equação por  $\hat{H}_0 - E$  e verificar que recuperamos a equação de Schrodinger (10.14). Para contornar o problema do operador singular  $\frac{1}{E - \hat{H}_0}$ , vamos introduzir uma parte complexa

$$|\psi^\pm\rangle = |\phi\rangle + \frac{1}{E - \hat{H}_0 \pm i\epsilon} \hat{V} |\psi\rangle , \quad (10.16)$$

que é conhecida como equação de Lippmann-Schwinger e é independente de uma particular representação. Multiplicando a equação acima por  $\langle \mathbf{x} |$  e usando a relação de completeza na representação das coordenadas, obtemos

$$\langle \mathbf{x} | \psi^\pm \rangle = \langle \mathbf{x} | \phi \rangle + \int d^3 \mathbf{x}' \langle \mathbf{x} | \frac{1}{E - \hat{H}_0 \pm i\epsilon} | \mathbf{x}' \rangle \langle \mathbf{x}' | \hat{V} | \psi \rangle . \quad (10.17)$$

Como  $|\phi\rangle$  refere-se a partículas livres de momento  $\mathbf{p}$ , temos que os auto-estados de energia são auto-estados de  $\hat{\mathbf{p}}$ ,

$$\phi(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x} | \phi \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}/\hbar} \quad (10.18)$$

ou então, usando que  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ ,

$$\phi(\mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \quad (10.19)$$

Vamos escrever a equação de Lippmann-Schwinger na representação das coordenadas temos como<sup>1</sup>

$$\psi^\pm(\mathbf{x}) = \phi(\mathbf{x}) + \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3\mathbf{x}' G_\pm(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \langle \mathbf{x}' | \hat{V} | \psi^\pm \rangle, \quad (10.20)$$

sendo  $G_\pm(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$  a função de Green dada por

$$G_\pm(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{\hbar^2}{2m} \langle \mathbf{x} | \frac{1}{E - \hat{H}_0 \pm i\epsilon} | \mathbf{x}' \rangle. \quad (10.21)$$

Para o caso do potencial somente depender da posição

$$\psi^\pm(\mathbf{x}) = \phi(\mathbf{x}) + \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3\mathbf{x}' G_\pm(\mathbf{x}, \mathbf{x}') V(\mathbf{x}') \psi^\pm(\mathbf{x}), \quad (10.22)$$

Usando a relação de completeza podemos escrever

$$G_\pm(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{\hbar^2}{2m} \int d^3\mathbf{p} d^3\mathbf{p}' \langle \mathbf{x} | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | \frac{1}{E - \hat{H}_0 \pm i\epsilon} | \mathbf{p}' \rangle \langle \mathbf{p}' | \mathbf{x}' \rangle. \quad (10.23)$$

Usando a relação (10.19) e que  $\hat{\mathbf{p}} | \mathbf{p} \rangle = \mathbf{p} | \mathbf{p} \rangle$ , obtemos

$$G_\pm(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{\hbar^2}{2m} \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \frac{e^{i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{x}-\mathbf{x}')/\hbar}}{E - (\mathbf{p}^2/2m) \pm i\epsilon}. \quad (10.24)$$

Escrevendo  $E = \hbar^2 k^2/2m$  e  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{q}$ ,

$$G_\pm(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty q^2 dq \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^{+1} d(\cos\theta) \frac{e^{iq|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|\cos\theta}}{k^2 - q^2 \pm i\epsilon}. \quad (10.25)$$

---

<sup>1</sup>Usando que  $\nabla^2 \left( -\frac{1}{4\pi |\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} \right) = \delta^3(\mathbf{x}-\mathbf{x}')$  podemos ver que a função de Green não é nada mais do que a solução da equação de Helmholtz  $(\nabla^2 + k^2)G_\pm(\mathbf{x}-\mathbf{x}') = \delta^3(\mathbf{x}-\mathbf{x}')$ . Aplicando o operador  $(\nabla^2 + k^2)$  na equação de Lippmann-Schwinger (10.22) com  $G_\pm(\mathbf{x}-\mathbf{x}')$  satisfazendo a equação de Helmholtz recuperamos a equação de Schrodinger.

Integrando na parte angular obtemos

$$G_{\pm}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = -\frac{1}{4\pi^2} \frac{1}{i |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \int_0^{\infty} dq \frac{q(e^{iq|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} - e^{-iq|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|})}{q^2 - k^2 \mp i\epsilon}, \quad (10.26)$$

ou ainda

$$G_{\pm}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = -\frac{1}{4\pi^2} \frac{1}{i |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \int_{-\infty}^{\infty} dq \frac{qe^{iq|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}}{q^2 - k^2 \mp i\epsilon}. \quad (10.27)$$

Usando o teorema dos resíduos obtemos<sup>2</sup>

$$G_{\pm}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}. \quad (10.28)$$

Desta forma, a equação de Lippmann-Schwinger na representação das coordenadas fica

$$\psi^{\pm}(\mathbf{x}) = \phi(\mathbf{x}) - \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3\mathbf{x}' \frac{1}{4\pi |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} e^{\pm ik|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} V(\mathbf{x}') \psi^{\pm}(\mathbf{x}'). \quad (10.29)$$

Note que o vetor  $\mathbf{x}$  está relacionado com o ponto de observação. Geralmente o detector é colocado a uma distância grande do centro espalhador (veja figura (11.1)), ou seja, se o potencial espalhador é de range finito, nós temos que  $|\mathbf{x}| \gg |\mathbf{x}'|$ . Desta forma

$$|\mathbf{x} - \mathbf{x}'| = \sqrt{\mathbf{x}^2 - 2\mathbf{x} \cdot \mathbf{x}' + \mathbf{x}'^2} = r (\mathbf{x}^2 - 2\mathbf{x} \cdot \mathbf{x}' + \mathbf{x}'^2)^{1/2} \approx r - \frac{\mathbf{x} \cdot \mathbf{x}'}{r}, \quad (10.30)$$

sendo  $r = |\mathbf{x}|$  e  $r' = |\mathbf{x}'|$ .

---

<sup>2</sup>O teorema dos resíduos nos diz que se  $f(z)$  é analítica nas vizinhanças de  $z = a_j$ , exceto em  $z = a_j$ , então a integral numa trajetória fechada

$$\oint f(z)dz = 2\pi i \sum_j \text{Res}f(a_j);,$$

sendo

$$\text{Res}f(a) = \frac{1}{(m-1)!} \lim_{z \rightarrow a} \left\{ \frac{d^{m-1}}{dz^{m-1}} [(z-a)^m f(z)] \right\}.$$

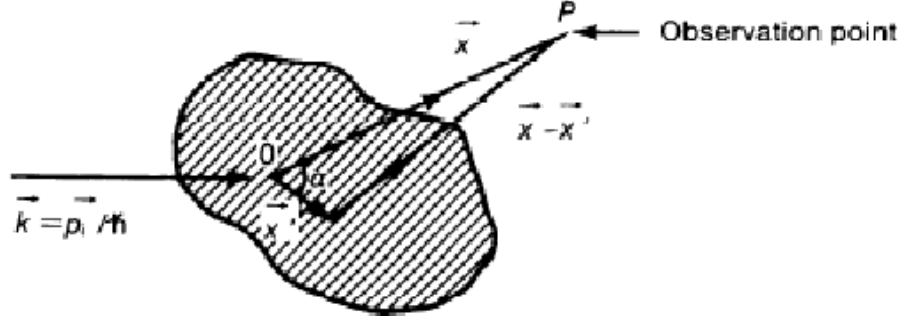


Figura 10.2: Potencial espalhador de alcance finito.

Desta forma, para  $r$  grande,

$$e^{\pm ik|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} \approx e^{\pm ikr} e^{\mp i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}'} \quad \text{e} \quad \frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} \approx \frac{1}{r}, \quad (10.31)$$

com  $\mathbf{k}' = k\hat{\mathbf{r}}$ , sendo  $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{x}/r$  um vetor unitário na direção de  $\mathbf{x}$ . Na aproximação de  $r$  grande (considerando a onda espalhada com um feixe de partícula livre saindo, representado por  $e^{+ikr}/r$ ), a equação de Lippmann-Schwinger para o feixe espalhado fica

$$\psi^+(\mathbf{x}) = \phi(\mathbf{x}) - \frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \frac{e^{+ikr}}{r} \int d^3\mathbf{x}' e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}'} V(\mathbf{x}') \psi^+(\mathbf{x}'). \quad (10.32)$$

Usando a solução de partícula livre  $\phi(\mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}$ , obtemos

$$\psi^+(\mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \left[ e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} + \frac{e^{+ikr}}{r} f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \right], \quad (10.33)$$

com  $f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  dado por<sup>3</sup>

$$f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} (2\pi\hbar)^3 \int d^3\mathbf{x}' \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}'} V(\mathbf{x}') \psi^+(\mathbf{x}'). \quad (10.34)$$

Assim, a onda plana original na direção  $\mathbf{k}$  após o espalhamento é composta por uma parte que não é afetada pelo espalhamento mais uma onda esférica multiplicada pela amplitude de espalhamento  $f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ , que nos dá a seção de choque diferencial

$$d\sigma = |f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2 d\Omega. \quad (10.35)$$

---

<sup>3</sup>Note que podemos escrever

$$f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} (2\pi\hbar)^3 \langle \mathbf{k}' | \hat{V} | \psi^+ \rangle$$

## 10.3 Série de Born

Para considerarmos a aproximação de Born de alta ordem, vamos definir o operador de transição  $\hat{T}$ , tal que

$$\hat{V} | \psi^+ \rangle = \hat{T} | \phi \rangle . \quad (10.36)$$

Multiplicando a equação de Lippman-Schwinger por  $\hat{V}$ , obtemos

$$\hat{T} | \phi \rangle = \hat{V} | \phi \rangle + \hat{V} \frac{1}{E - \hat{H}_0 + i\epsilon} \hat{T} | \phi \rangle , \quad (10.37)$$

ou seja, temos a relação operatorial

$$\hat{T} = \hat{V} + \hat{V} \frac{1}{E - \hat{H}_0 + i\epsilon} \hat{T} . \quad (10.38)$$

Assim a amplitude de espalhamento, que pode ser escrita como<sup>4</sup>,

$$f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} (2\pi\hbar)^3 \langle \mathbf{k}' | \hat{V} | \psi^+ \rangle = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} (2\pi)^3 \langle \mathbf{k}' | \hat{T} | \phi \rangle . \quad (10.39)$$

Usando a relação operatorial (10.38) recursivamente teremos

$$f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} (2\pi\hbar)^3 \left\{ \langle \mathbf{k}' | \hat{V} | \phi \rangle + \langle \mathbf{k}' | \hat{V} \frac{1}{E - \hat{H}_0 + i\epsilon} \hat{V} | \phi \rangle + \dots \right\} , \quad (10.40)$$

que nos dá correções de altas ordens na amplitude de espalhamento. Ainda podemos escrever a amplitude de espalhamento como

$$f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \sum_{n=1}^{\infty} f^{(n)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \quad (10.41)$$

com

$$f^{(1)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} (2\pi\hbar)^3 \langle \mathbf{k}' | \hat{V} | \mathbf{k} \rangle \quad (10.42)$$

$$f^{(2)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} (2\pi\hbar)^3 \langle \mathbf{k}' | \hat{V} \frac{1}{E - \hat{H}_0 + i\epsilon} \hat{V} | \mathbf{k} \rangle \quad (10.43)$$

onde usamos  $| \phi \rangle = | \mathbf{k} \rangle$  visto que  $\langle \mathbf{x} | \phi \rangle = \langle \mathbf{x} | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}$ .

Apesar da equação de Lippmann-Schwinger ter sido obtida a partir da equação de Schrodinger estacionária, um formalismo de espalhamento baseado na equação de Schrodinger dependente do tempo leva para a mesma equação obtida anteriormente.

---

<sup>4</sup>observe que

$$\langle \mathbf{k}' | \hat{V} | \psi^+ \rangle = \int d^3\mathbf{x}' \langle \mathbf{k}' | \mathbf{x}' \rangle \langle \mathbf{x}' | \hat{V} | \psi^+ \rangle = \int d^3\mathbf{x}' \frac{e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}'}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \hat{V}(\mathbf{x}') \langle \mathbf{x}' | \psi^+ \rangle$$

a qual leva a relação da amplitude de espalhamento na representação das coordenadas.



## 10.4 Aproximação de Born de Primeira Ordem

O problema em calcular a amplitude de espalhamento  $f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  está no fato de precisarmos conhecer o estado  $\langle \mathbf{x}' | \psi^+ \rangle$ . Se considerarmos que o espalhamento não é muito forte, pode ser que repassar  $\langle \mathbf{x}' | \psi^+ \rangle$  por  $\langle \mathbf{x}' | \phi \rangle$  não seja uma aproximação muito ruim. Isto equivale a considerar o primeiro termo da série de Born. Assim fazendo a substituição

$$\psi^+(\mathbf{x}') \rightarrow \phi(\mathbf{x}') = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}'} \quad (10.44)$$

em  $f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ , nós obtemos

$$f^{(1)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3\mathbf{x}' e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{x}'} V(\mathbf{x}') , \quad (10.45)$$

conhecida como amplitude de Born de primeira ordem. Em geral a aproximação de Born de primeira ordem dá bons resultados quando a onda incidente sofre pequena distorção na região onde o potencial é significativo. Neste sentido a aproximação de Born de primeira ordem tende a ser melhor para espalhamento de alta energia.

*Exemplo - Potencial de Yukawa*

Considere o potencial esféricamente simétrico de Yukawa

$$V(r) = V_0 \frac{e^{-\mu r}}{\mu r} . \quad (10.46)$$

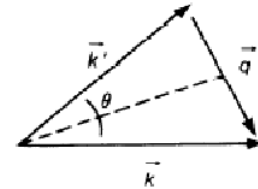
Devido a simetria esférica,  $f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  é função somente do módulo  $|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|$ . Por outro lado, devido a conservação de energia (espalhamento elástico), temos que  $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$ , de forma que

$$(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|)^2 = \mathbf{k}^2 + \mathbf{k}'^2 - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}' = 2|\mathbf{k}|^2 (1 - \cos\theta) = 4|\mathbf{k}|^2 \sin^2\theta/2 , \quad (10.47)$$

ou seja

$$|\mathbf{k} - \mathbf{k}'| = q = 2k \sin\theta/2 . \quad (10.48)$$

Desta forma podemos efetuar a integração angular,



$$f^{(1)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^\pi d\phi \sin\alpha \, d\alpha \, e^{iqr \cos\alpha} V(r) , \quad (10.49)$$

ou

$$f^{(1)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty r^2 dr 2\pi \int_{-1}^1 d\xi \, e^{iqr\xi} V(r) , \quad (10.50)$$

que resulta

$$f^{(1)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -\frac{1}{2} \frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty r^2 dr \frac{1}{iqr} [e^{iqr} - e^{-iqr}] V(r) , \quad (10.51)$$

que também pode ser escrita como

$$f^{(1)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -\frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{q} \int_0^\infty r V(r) \sin qr dr . \quad (10.52)$$

Substituindo o potencial de Yukawa, e efetuando a integração em  $r$ , obtemos

$$f^{(1)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -\frac{2mV_0}{\mu\hbar^2} \frac{1}{q^2 + \mu^2} . \quad (10.53)$$

Lembrando que  $q^2 = 4k^2 \sin^2 \theta/2 = 2k^2(1 - \cos \theta)$ , temos

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = \left( \frac{2mV_0}{\mu\hbar^2} \right)^2 \frac{1}{[2k^2(1 - \cos \theta) + \mu^2]^2} , \quad (10.54)$$

sendo  $\theta$  o ângulo entre  $\mathbf{k}$  e  $\mathbf{k}'$ .

No limite  $\mu \rightarrow 0$  com a razão  $V_0/\mu \rightarrow \text{constante} = ZZ'e^2$ , o potencial de Yukawa se reduz ao Potencial Coulombiano. Identificando  $E_k = \hbar^2 k^2/2m$ , obtemos

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = \frac{1}{16} \left( \frac{ZZ'e^2}{E_k} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \theta/2} , \quad (10.55)$$

que é a seção de choque de Rutherford.

## 10.5 Método de ondas parciais

Para o caso onde a série de Born não pode ser facilmente utilizada, temos que obter a solução da equação de Schrodinger em coordenadas esféricas

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - V(\mathbf{x}) \right] \psi_k(r, \theta, \phi) = E_k \psi_k(r, \theta, \phi). \quad (10.56)$$

De posse da solução  $\psi_k(r, \theta, \phi)$  precisamos tomar o limite assintótico ( $r \rightarrow \infty$ ) e identificarmos o fator de  $f(\theta, \phi)$  comparando com a auto-função para o estado estacionário de partícula livre em coordenadas esféricas,

$$\psi_k(r, \theta) \propto e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (10.57)$$

No entanto, para o caso do potencial ser esfericamente simétrico, podemos escolher como base os auto-estados de  $\hat{H}$ ,  $\hat{L}^2$  e  $\hat{L}_z$ ,

$$\psi_{klm}(r, \theta, \phi) = R_{kl}(r)Y_l^m(\theta, \phi), \quad (10.58)$$

sendo  $Y_l^m(\theta, \phi)$  os harmônicos esféricos, os quais temos solução exata e conhecida, e  $R_{kl}(r)$  obtido pela solução da equação radial

$$\left[ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2 - \frac{2mV}{\hbar^2} \right] R_{kl}(r) = 0. \quad (10.59)$$

As soluções  $\psi_k(r, \theta, \phi)$  e  $\psi_{klm}(r, \theta, \phi)$  são conectadas por

$$\psi_k(r, \theta, \phi) = \sum_{lm} C_{lm} \psi_{klm}(r, \theta, \phi). \quad (10.60)$$

No caso em que o potencial vai a zero mais rapidamente que  $1/r$ , nós esperamos que a solução  $\psi_{klm}(r, \theta, \phi)$  tenha o mesmo comportamento assintótico do caso da partícula livre, a menos de um fator que carrega as informações do potencial espalhador. A solução da Eq. (10.59) para o caso  $V(r) = 0$  é dada por

$$\psi_{klm}(r, \theta, \phi) = J_l(kr)Y_l^m(\theta, \phi), \quad (10.61)$$

sendo  $J_l(kr)$  a função de Bessel de primeira espécie. Considerando que o limite assintótico da função de Bessel é

$$J_l(kr)_{r \rightarrow \infty} \sim \frac{1}{kr} \sin \left( kr - \frac{l\pi}{2} \right) \quad (10.62)$$

esperamos que o limite assintótico de  $R_{kl}(r)$  assuma a forma

$$R_{kl}^{ass}(r) \sim \frac{1}{kr} \sin \left( kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right), \quad (10.63)$$

na qual a diferença de fase  $\delta_l$  carrega as informações relativas ao potencial espalhador. Note que devido a simetria do potencial espalhador, não podemos ter uma dependência de  $\phi$  na seção de choque, de forma que somente valores  $m = 0$  contribuem para a solução. Desta auto-função para  $k$  fixo tem a forma

$$\psi_k^{ass}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} C_l R_{kl}^{ass}(r) P_l(\cos \theta), \quad (10.64)$$

sendo  $\delta_l$  a diferença de fase em relação ao caso livre induzida pelo potencial espalhador. Foi utilizado também que  $Y_l^0 \sim P_l(\cos \theta)$ .

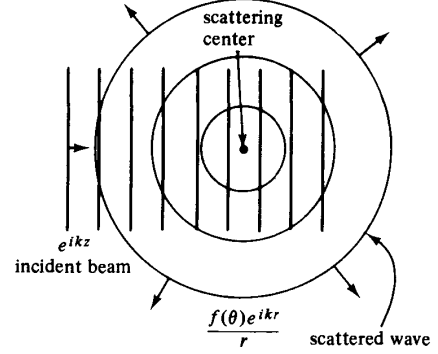


Figura 10.3: Onda plana incidente e onda esférica espalhada.

Usando a expansão para  $e^{ikz}$  em termos dos polinômios de Legendre,

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \frac{\sin(kr - l\pi/2)}{kr} P_l(\cos \theta) \quad (10.65)$$

e também a expansão de  $f(\theta)$  como série de polinômios de Legendre,

$$f(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l P_l(\cos \theta) , \quad (10.66)$$

podemos fazer a comparação entre as duas formas, equações (10.57) e (10.64), ou seja

$$\sum_{l=0}^{\infty} C_l \frac{1}{kr} \sin \left( kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right) P_l(\cos \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \left[ (2l+1) i^l \frac{\sin(kr - l\pi/2)}{kr} + A_l \frac{e^{ikr}}{r} \right] P_l(\cos \theta). \quad (10.67)$$

Usando que  $\sin(kr - l\pi/2 + \delta_l) = \frac{1}{i^l} e^{ikr} \sin \delta_l + \sin(kr - l\pi/2) e^{-i\delta_l}$ , obtemos as relações para os coeficientes  $A_l$  e  $C_l$ ,

$$A_l = \frac{1}{k} \frac{C_l}{i^l} \sin \delta_l . \quad (10.68)$$

e

$$C_l = i^l (2l+1) e^{i\delta_l} \quad (10.69)$$

Usando estas relações em (10.66) obtemos

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l P_l(\cos \theta) . \quad (10.70)$$

A seção de choque total

$$\sigma = \int |f(\theta)|^2 d\Omega = 2\pi \int_0^\pi |f(\theta)|^2 \sin \theta d\theta \quad (10.71)$$

fica

$$\sigma = 2\pi \sum_{l,l'} \frac{(2l+1)(2l'+1)}{k^2} e^{i(\delta_l - \delta_{l'})} \sin \delta_l \sin \delta_{l'} \int_0^\pi P_l(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) \sin \theta d\theta . \quad (10.72)$$

Integrando em  $\theta$ , ou seja, usando  $\int_0^\pi P_l(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) \sin \theta d\theta = 2/(2l+1) \delta_{l,l'}$ , obtemos

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l . \quad (10.73)$$

Outra propriedade que observamos de (10.131) é que

$$f(0) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l . \quad (10.74)$$

Assim, escrevendo  $e^{i\delta_l} = \cos \delta_l + i \sin \delta_l$ , temos

$$f(0) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \cos \delta_l \sin \delta_l + i \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin \delta_l \sin \delta_l , \quad (10.75)$$

ou seja

$$\sigma = \frac{4\pi}{k} \text{Im}[f(0)] . \quad (10.76)$$

Este resultado é conhecido como teorema ótico e relaciona o espalhamento em todas as direções com a amplitude de partículas que passam sem mudar a direção, ou ainda, partículas espalhadas para frente.

A determinação da diferença de fase  $\delta_l$  é geralmente difícil. Contudo, certas condições podem facilitar o cálculo. Usando a definição de parâmetro de impacto, dado classicamente por

$$L = p s , \quad (10.77)$$

sendo  $L$  o momento angular,  $p$  o momento linear e  $s$  o parâmetro de impacto, podemos ver que se o potencial é apreciável somente numa distância  $r_0$ , então a interação entre partícula incidente e espalhada será negligenciável se  $s > r_0$ . Usando que em mecânica quântica temos

$$L = \hbar \sqrt{l(l+1)} \approx \hbar l \quad (10.78)$$

e

$$p = \hbar k . \quad (10.79)$$

Logo a interação será negligenciável se<sup>5</sup>

$$l > r_0 k \quad \text{visto que } s = \frac{L}{p} = \frac{l}{k} > r_0 . \quad (10.80)$$

Desta forma somente os baixos valores de  $l$  resultarão num apreciável  $\delta_l$ . Para baixos valores de energia,  $kr_0 \ll 1$ , somente a diferença de fase  $\delta_0$  dará contribuição apreciável. Assim, a amplitude de espalhamento  $f(\theta)$  se reduz a

$$f(\theta) = \frac{1}{k} e^{i\delta_0} \sin \delta_0 \quad \text{para } kr_0 \ll 1 . \quad (10.81)$$

---

<sup>5</sup>O potencial efetivo

$$V_{eff} = V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} .$$

A não ser que o potencial seja forte o suficiente para superar a barreira centrífuga quando  $l \neq 0$ , o potencial não tem nenhum efeito. Desta forma, para baixas energias somente  $l = 0$  dará contribuições significante para o espalhamento.

Este espalhamento é isotrópico e conhecido com espalhamento de onda  $s$ . Por outro lado, para altas energias,  $kr_0 \gg 1$ , todas as ondas parciais sofrerão uma diferença de fase.

*Exemplo - Poço esférico atrativo*

Considere um feixe de partículas de baixa energia e massa  $m$ , espalhadas por um potencial tipo poço finito esférico atrativo de raio  $a$

$$V(r) = -V_0 \quad \text{para } r < a \quad (10.82)$$

e nulo para  $r > a$ . Como a energia é baixa,  $ka \ll 1$ , nós necessitamos somente olhar para as ondas  $s$ . A equação de Schrodinger radial neste caso é

$$\left[ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \right] R(r) = 0 . \quad (10.83)$$

Definindo a função  $u = rR$ , temos para  $r < a$  (região I)

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + k_1^2 \right] u_I(r) = 0 , \quad (10.84)$$

sendo  $k_1^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E + V_0)$ . A solução da equação acima com  $R(0)$  finito é

$$u_I(r) = A \sin k_1 r . \quad (10.85)$$

Para  $r > a$  (região II), o potencial é nulo,  $V = 0$ , de forma que a solução da equação de Schrodinger fica

$$u_{II}(r) = B \sin(kr + \delta_0) , \quad (10.86)$$

sendo  $k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E$ . A condição de continuidade na fronteira,  $r = a$ , ou seja

$$u_I(a) = u_{II}(a) \quad \left[ \frac{d}{dr} u_I \right]_a = \left[ \frac{d}{dr} u_{II} \right]_a \quad (10.87)$$

nos leva a relação

$$\left[ \frac{1}{u_I} \frac{d}{dr} u_I \right]_a = \left[ \frac{1}{u_{II}} \frac{d}{dr} u_{II} \right]_a , \quad (10.88)$$

a qual, com o uso das soluções (10.85) e (10.86) nos fornece a equação que relaciona  $\delta_0$  com  $E$ ,  $V_0$  e  $a$ ,

$$k_1 \cot k_1 a = k \cot(ka + \delta_0) . \quad (10.89)$$

Para baixas energias,  $ka \ll 1$ , temos  $\delta_0 \ll 1$  tal que<sup>6</sup>

$$k_1 \cot k_1 a \approx \frac{k}{ka + \delta_0} , \quad (10.90)$$

ou seja

$$\delta_0 \approx \sin \delta_0 \approx ka \left( \frac{\tan k_1 a}{k_1 a} - 1 \right) . \quad (10.91)$$

<sup>6</sup>Temos  $\cot(ka + \delta_0) = \frac{k_1 \cot k_1 a}{k}$ . Para  $k \rightarrow 0$  com  $k_1$  finito, temos  $\cot(ka + \delta_0)$  cresce, ou seja,  $\sin(ka + \delta_0)$  decresce. Mas para  $ka \ll 1$  temos que ter  $\delta_0 \ll 1$

A amplitude total de espalhamento, usando (10.132), será

$$\sigma = 4\pi a^2 \left( \frac{\tan k_1 a}{k_1 a} - 1 \right)^2 \quad (10.92)$$

### Ressonância de onda $s$ e Efeito Ramsauer

Observe que no caso que

$$k_1 a = \frac{n\pi}{2} \quad (10.93)$$

com  $n = 1, 3, 5, \dots$ , a amplitude total de espalhamento  $\sigma$  diverge ( $\tan k_1 a \rightarrow \infty$ ). Para resolver este problema temos que voltar a condição de contorno (10.89), que para  $k_1 a = \frac{n\pi}{2}$  se reduz

$$k \frac{\cos(ka + \delta_0)}{\sin(ka + \delta_0)} = 0, \quad (10.94)$$

ou seja

$$\cos(ka + \delta_0) = 0 \quad \Rightarrow \quad \sin(ka + \delta_0) = 1. \quad (10.95)$$

Como  $ka \ll 1$ , temos que  $\delta_0 \approx \pi/2$ . Esta condição de ressonância leva a amplitude total de espalhamento

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \delta_0 \approx \frac{4\pi}{k^2}, \quad (10.96)$$

conhecido como ressonância de onda  $s$ .

Da equação (10.92) temos que  $\sigma = 0$  para os valores de  $k_1 a$  satisfazendo a relação  $\tan k_1 a = k_1 a$ , ou seja, essa transparência ressonante de um potencial atrativo é verificada experimentalmente em espalhamento de elétrons de baixa energia por átomos de gás raro. Esse efeito de transparência é denominado efeito Ramsauer.

---

#### *Exemplo - Barreira retangular*

O caso do espalhamento pelo potencial

$$V(r) = V_0 \quad \text{para } r < a \quad (10.97)$$

e nulo para  $r > a$  pode ser resolvido de maneira semelhante ao exemplo anterior. A diferença é que para a região onde o potencial atual temos que a solução da equação de Schrodinger é dada por

$$u_I(r) = A \sinh(k_2 r), \quad (10.98)$$

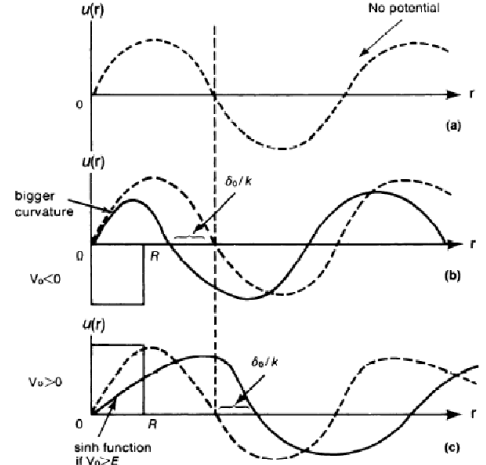


Figura 10.4: Diferença de fase barreira de potencial positiva e negativa.

com  $k_2^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)$ . A aplicação das condições de contorno neste caso nos leva a relação

$$k_2 \coth k_2 a = k \cot(ka + \delta_0) . \quad (10.99)$$

Para baixas energias,  $ka \ll 1$ , novamente temos  $\delta_0 \ll 1$ , de forma que a amplitude total de espalhamento se reduz a

$$\sigma = 4\pi a^2 \left( \frac{\tanh k_2 a}{k_2 a} - 1 \right)^2 . \quad (10.100)$$

No limite que  $V_0 \rightarrow \infty$ , temos a esfera dura, ou seja, impenetrável, e a seção de choque se reduz a

$$\sigma = 4\pi a^2 , \quad (10.101)$$

que é quatro vezes o resultado clássico. Mesmo que o resultado acima não dependa de  $\hbar$ , não é esperado que este seja o resultado clássico, visto que aqui estamos considerando o limite de baixas energias ( $ka \ll 1$ ), levando em conta apenas as ondas  $s$ . Em adição essa área efetiva maior que a clássica é característico de espalhamento para grande comprimento de onda, diferente do espalhamento clássico onde a partícula sente somente o área real da esfera dura.

## 10.6 Partículas Idênticas

Suponha o espalhamento de duas partículas idênticas sem spin interagindo via o potencial Coulombiano. A função de onda espacial deve ser simétrica, tal que o comportamento assintótico da função de onda fica

$$\psi^+(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \sim e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + [f(\theta) + f(\pi - \theta)] \frac{e^{ikr}}{r} , \quad (10.102)$$

onde  $\mathbf{x} = \mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_2$ , de tal form que a seção de choque diferencial é dada por

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2 , \quad (10.103)$$

ou seja

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 + 2\text{Re}[f(\theta)^* f(\pi - \theta)] . \quad (10.104)$$

Por outro lado, para o espalhamento de duas partículas de spin 1/2 com feixe não polarizado e  $V$  independente do spin, nós temos o espalhamento do spin-singlete espacialmente simétrico e o spin tripleto espacialmente anti-simétrico, ou seja, a função de onda total anti-simétrica

$$\psi(\mathbf{x}_1, s_1, \mathbf{x}_2, s_2) = \sum_{m_{s_1}, m_{s_2}} C(m_{s_1}, m_{s_2}) \langle \mathbf{x}_1, m_{s_1}; \mathbf{x}_2, m_{s_2} | \alpha \rangle , \quad (10.105)$$



ou seja

$$\psi(\mathbf{x}_1, s_1, \mathbf{x}_2, s_2) = \phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \chi(m_{s_1}, m_{s_2}) . \quad (10.106)$$

Como  $s_1 = 1/2$  e  $s_2 = 1/2$ , temos  $\mathbf{s} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$ , tal que pode assumir valores  $s = 0$ , com  $m = 0$  e  $s = 1$  com  $m = -1, 0, 1$ . Desta forma

$$\chi(m_{s_1}, m_{s_2}) = \begin{cases} \chi_{++} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{+-} + \chi_{-+}) \\ \chi_{--} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{+-} - \chi_{-+}) \end{cases} \quad (10.107)$$

Os três primeiros estados de spin são simétricos(triplete) e o último é anti-simétrico(singlete). Como a função de onda total é anti-simétrica temos que para a parte espacial

$$\text{singlete} \rightarrow \phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \rightarrow \text{simétrica} \quad (10.108)$$

e

$$\text{triplete} \rightarrow \phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \rightarrow \text{anti-simétrica} . \quad (10.109)$$

Se o feixe inicial é não polarizado nós temos a contribuição estatística  $1/4$  para spin singlete e  $3/4$  para spin tripleto, tal que

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{4} |f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2 + \frac{3}{4} |f(\theta) - f(\pi - \theta)|^2 . \quad (10.110)$$

ou seja

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 - \text{Re}[f(\theta)^* f(\pi - \theta)] . \quad (10.111)$$

## 10.7 Espalhamento Inelástico

Até agora temos considerado o caso de um espalhamento elástico, ou seja, a energia da partícula incidente e espalhada é a mesma. No caso de espalhamento inelástico, tanto a energia da partícula espalhada muda, quanto a configuração energética do alvo espalhador é afetada. Neste caso, precisamos um descrição quântica de ambos.

Vamos por exemplo considerar o caso de um elétron espalhado por um átomo no estado fundamental. No caso de espalhamento inelástico a energia cinética do elétron espalhado muda e o estado inicial do átomo também é modificado, ou seja,

$$e^- + \text{átomo}(\text{estado fund}) \rightarrow e^- + \text{átomo}(\text{estado excitado}) . \quad (10.112)$$

Considere o ket inicial do elétron mais o átomo dado por

$$|k, 0\rangle \rightarrow \text{estado inicial elétron} + \text{átomo estado fundamental} \quad (10.113)$$

com o primeiro índice caracterizando o estado do elétron incidente com energia  $E_k = \frac{\hbar k^2}{2m}$  e o segundo índice caracterizando o átomo no estado fundamental. O estado final pode ser escrito como

$$|k', n\rangle \rightarrow \text{estado final elétron+átomo no } n\text{-éssimo estado} \quad (10.114)$$

com o primeiro índice caracterizando o estado do elétron incidente com energia  $E_{k'} = \frac{\hbar k'^2}{2m}$  e o segundo índice caracterizando o átomo no  $n$ -éssimo estado excitado.

A seção de choque, na aproximação de Born de primeira ordem, pode ser escrita como

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(0 \rightarrow n) = \frac{k'}{k}(2\pi)^3 \left| \frac{1}{4\pi} \frac{2m_e}{\hbar^2} \langle k', n | V | k, 0 \rangle \right|^2. \quad (10.115)$$

A interação do elétron com o núcleo e os elétrons atômicos é dada por

$$V = -\frac{Ze^2}{r} + \sum_i \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_i|}. \quad (10.116)$$

No caso de um elétron relativamente rápido, nós podemos ignorar o problema da indistinguibilidade do elétron incidente com os elétrons do átomo. Neste caso podemos escrever

$$\langle k', n | V | k, 0 \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{x} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{x}} \langle n | V | 0 \rangle. \quad (10.117)$$

Substituindo o potencial e definindo  $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ ,

$$\langle k', n | V | k, 0 \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{x} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} \langle n | -\frac{Ze^2}{r} + \sum_i \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_i|} | 0 \rangle. \quad (10.118)$$

Como o termo  $-\frac{Ze^2}{r}$  não depende das coordenadas  $\mathbf{x}_i$  dos elétrons do núcleo,

$$\langle k', n | V | k, 0 \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{x} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} \left\{ -\frac{Ze^2}{r} \langle n | 0 \rangle + \sum_i \langle n | \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_i|} | 0 \rangle \right\}. \quad (10.119)$$

Usando que

$$\sum_i \int d^3\mathbf{x} \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}}}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_i|} = \sum_i \int d^3\mathbf{x} \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{x}+\mathbf{x}_i)}}{|\mathbf{x}|} = \left( \sum_i \int d^3\mathbf{x} \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}}}{|\mathbf{x}|} \right) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}_i} \quad (10.120)$$

temos

$$\langle k', n | V | k, 0 \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{x} \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}}}{|\mathbf{x}|} \left[ -Ze^2 \delta_{n,0} + e^2 \langle n | \sum_i e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}_i} | 0 \rangle \right]. \quad (10.121)$$

O segundo fator do parênteses é conhecido como fator de forma  $F_n(\mathbf{q})$ ,

$$ZF_n(\mathbf{q}) = \langle n | \sum_i e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_i} | 0 \rangle . \quad (10.122)$$

satisfazendo a propriedade

$$\lim_{q \rightarrow 0} \begin{cases} F_0(\mathbf{q}) \rightarrow 1 \\ F_n(\mathbf{q}) \rightarrow 0 \quad n \neq 0 \end{cases} \quad (10.123)$$

Desta forma temos que

$$\langle k', n | V | k, 0 \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{4\pi Z e^2}{\mathbf{q}^2} [-\delta_{n,0} + F_n(\mathbf{q})] , \quad (10.124)$$

ou seja

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(0 \rightarrow n) = \frac{k'}{k} \left| \frac{1}{4\pi} \frac{2m_e}{\hbar^2} \frac{4\pi Z e^2}{\mathbf{q}^2} [-\delta_{n,0} + F_n(\mathbf{q})] \right|^2 . \quad (10.125)$$

No caso do espalhamento inelástico o termo  $\delta_{n,0}$  não contribui, de tal forma que podemos escrever a seção de choque diferencial com

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(0 \rightarrow n) = 4Z^2 a_0^2 \frac{k'}{k} \frac{1}{(q a_0)^4} |F_n(\mathbf{q})|^2 , \quad (10.126)$$

onde  $a_0$  é o raio de Bohr,  $a_0 = \frac{\hbar^2}{e^2 m_e}$  e  $q = |\mathbf{k} - \mathbf{k}'|$ .

## 10.8 Exercícios

1) Qual o significado de  $d\sigma$ ?

2) Qual o efeito do alvo-espalhador sobre a função de onda feixe incidente?

3) Considere a equação de Schrodinger  $(\hat{H}_0 + \hat{V}) | \Psi \rangle = E | \Psi \rangle$ . Mostre que a solução formal desta equação pode ser escrita como

$$| \Psi \rangle = | \phi \rangle + \frac{1}{E - \hat{H}_0} \hat{V} | \Psi \rangle, \quad (10.127)$$

conhecida como Eq. de Lippman-Schwinger, sendo  $| \phi \rangle$  a solução da eq.  $\hat{H}_0 | \phi \rangle = E | \phi \rangle$ . com  $\hat{H}_0 = \hat{p}^2/2m$ .

4) Mostre que a eq.(10.127) na representação das coordenadas pode ser escrita como

$$\langle \mathbf{x} | \Psi \rangle = \langle \mathbf{x} | \phi \rangle + \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3 \mathbf{x}' G_{\pm}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') V(\mathbf{x}') \langle \mathbf{x}' | \Psi \rangle, \quad (10.128)$$

onde

$$G_{\pm}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{\hbar^2}{2m} \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \frac{e^{i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{x}-\mathbf{x}')/\hbar}}{E - \mathbf{p}^2/2m \pm i\epsilon},$$

com  $\langle \mathbf{x} | \phi \rangle = \langle \mathbf{x} | \mathbf{p} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}/\hbar}$ , sendo que o fator  $i\epsilon$  foi introduzido para contornar o polo na integral acima.

5) Usando o resultado da eq.(10.128), com  $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} \simeq -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{x}'}$  para  $|\mathbf{x}| \gg |\mathbf{x}'|$ , mostre que na aproximação de Born de primeira ordem

$$\langle \mathbf{x} | \Psi \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \left[ e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + \frac{e^{ikr}}{r} f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \right], \quad \text{com} \quad f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3x' e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{x}'} V(\mathbf{x}'). \quad (10.129)$$

6) No caso de potencial com simetria esférica, mostre que

$$f^{(1)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -\frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{q} \int_0^\infty r V(r) \sin qr dr, \quad (10.130)$$

onde  $q = |\mathbf{k} - \mathbf{k}'|$ .

7) Usando a aproximação de Born de primeira ordem, calcule a seção de choque total para o espalhamento por um potencial do tipo  $V(r) = Ae^{-ar}$ .

8) Qual é a idéia básico do método de ondas parciais?

9) O fator de modulador  $f(\theta)$  no método de ondas parciais é dado por

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l P_l(\cos \theta). \quad (10.131)$$

e seção de choque total fica

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l. \quad (10.132)$$

Demonstre o teorema ótico, ou seja,

$$\sigma = \frac{4\pi}{k} \text{Im}[f(0)]. \quad (10.133)$$

10) A seção de choque total para o caso do espalhamento de baixa energia, para o poço esférico atrativo de raio  $a$  e profundidade  $V_0$ , é dado por  $\sigma = 4\pi a^2 \left( \frac{\tan k_1 a}{k_1 a} - 1 \right)$  sendo  $k_1 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E + V_0)} \approx \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0)}$ . Discuta a ressonância de onda S e o efeito Ramsauer.

**11)** Use aproximação de Born de primeira ordem para calcular a seção de choque diferencial, e a seção de choque total, para o potencial  $V(r) = V_0$  se  $r \leq a$  e  $V(r) = 0$  se  $r > a$ , para o caso  $0 < E < V_0$ .

**12)** O resultado para o mesmo potencial do item anterior usando o método de ondas parciais é

$$\sigma = 4\pi a^2 \left( \frac{\tanh k_2 a}{k_2 a} - 1 \right)^2,$$

com  $k_2^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)$ . Justifique se é possível comparar os dois resultados.

**13)** Demonstre como obter a série de Born para a amplitude de espalhamento.

**14)** Discuta quais os fatores devem ser considerados no caso do espalhamento inelástico e como isso afeta o cálculo da amplitude de espalhamento.

**15)** Obtenha a seção de choque  $\sigma$  para o potencial Gaussiano  $V(r) = V_0 e^{-r^2/a^2}$  usando a aproximação de Born de primeira ordem.

**16)** A análise do espalhamento de partículas de massa  $m$  e energia  $E$ , a partir de um centro espalhador com comprimento característico  $a$  leva a diferença de fase

$$\delta_l = \sin^{-1} \left[ \frac{(iak)^l}{\sqrt{(2l+1)l!}} \right]$$

i) Derive a expressão para a seção de choque total como função da energia incidente  $E$ .

ii) Para qual valor de  $E$  o espalhamento de onda  $s$  dá uma boa estimativa para  $\sigma$ .

**17)** Considere o problema de espalhamento ( $E > 0$ ) pelo potencial delta- Dirac

$$V(r) = -V_0 \delta(r - a).$$

a) Calcule a seção de choque  $\sigma_0$  usando método de ondas parciais.

b) Calcule a seção de choque  $\sigma$  usando a aproximação de Born de primeira ordem.

**18)** Considere agora o problema de espalhamento ( $E > 0$ ) de ondas  $s$  pelo potencial de esfera dura

$$V(r) = \begin{cases} \infty & r < r_0 \\ 0 & r > r_0 \end{cases}$$

Calcule a seção de choque  $\sigma_0$  no limite de baixas energias,  $kr_0 \ll 1$ .

**19)** Considere o espalhamento de onda  $s$  ( $l = 0$ ) para o potencial

$$V(r) = \lambda \frac{\hbar^2}{2mR} \delta(r - R) \quad (10.134)$$

sendo  $\lambda$  uma constante positiva. A fase  $\delta_0$  é obtida resolvendo a equação de Schrodinger

$$\frac{d^2u(r)}{dr^2} + k^2u(r) = \frac{\lambda}{R}\delta(r - R)u(r) \quad (10.135)$$

satisfazendo a condição  $u(r = 0) = 0$  e  $u(r) = B \sin(kr + \delta_0)$  para  $r > R$ .

**a)** Encontre a solução  $u(r)$  para  $r < R$ .

**b)** Aplicando as condições de contorno em  $r = R$ , ache a fórmula que determina  $\delta_0$ .

**c)** Mostre que a seção de choque de onda-s para esse potencial quando  $\lambda \gg kR$ . é igual do de esfera dura de raio  $R$ ,  $\sigma = 4\pi R^2$  exceto para  $kR$  próximo de  $n\pi$ , ou seja,  $\tan(KR) \approx 0$ .

**d)** Repita o cálculo da seção de choque usando a aproximação de Born de primeira ordem.

Obs: Lembre-se que para potencial descontínuo temos  $\left. \frac{du(r)}{dr} \right|_{r=R^+} - \left. \frac{du(r)}{dr} \right|_{r=R^-} = \frac{2m}{\hbar^2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{R-\epsilon}^{R+\epsilon} V(r)u(r)dr$ .

**20)** Considere os espalhamento de dois ions de  $He^+$ . Como o spin nuclear é zero, assim os ions são férmions idênticos, com cada um tendo spin 1/2 devido ao spin do elétron. A interação entre os ions é Coulombiana. Assumindo que a amplitude de espalhamento Coulombiano pode ser escrita como

$$f(\theta) = \frac{n}{2k \sin^2(\theta/2)} e^{-i\phi(\theta)} \quad (10.136)$$

sendo  $\phi(\theta)$  uma função real e  $\mu$  a massa reduzida do ion e  $k = \sqrt{2\mu E/\hbar^2}$ .

**a)** Ache a seção de choque diferencial no caso do spin total for nulo (singleto) e no caso do spin total ser um (triplete).

**b)** Qual a seção de choque diferencial no caso do feixe ser não polarizado?

**21)** Considere o espalhamento de dois feixes de elétrons polarizados cuja parte de spin da função de onda se encontra no estado

$$\chi(m_{s_1}, m_{s_2}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{+-} + \chi_{-+}) \quad (10.137)$$

Usando a aproximação de Born de primeira ordem, obtenha a seção de choque diferencial para este espalhamento.

# Capítulo 11

## Partículas idênticas

Nos capítulos anteriores descrevemos como obter a solução da equação de Schrodinger para partícula única. No caso de um sistema composto por  $n$  partículas confinadas em uma região de dimensões quântica, precisamos encontrar a função de onda correspondente ao sistema de  $n$  partículas. A função de onda de um sistema de  $n$  partículas nas coordenadas  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n$  é

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, t)$$

satisfazendo a equação de Schrodinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, t) = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, t) , \quad (11.1)$$

com a Hamiltoniana dada por

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, t) . \quad (11.2)$$

Vamos por simplicidade considerar o caso mais simples, correspondente a  $n = 2$ . A função de onda de um sistema de duas partículas nas coordenadas  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$ , é:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \quad \rightarrow \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H} \Psi , \quad (11.3)$$

com a Hamiltoniana dada por

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) . \quad (11.4)$$

A interpretação probabilística, para a função de onda normalizada, isto é,

$$\int |\Psi|^2 d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 = 1 , \quad (11.5)$$

é tal que

$$|\Psi|^2 d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \quad (11.6)$$

dá a probabilidade de encontrar uma partícula no volume  $d^3\mathbf{r}_1$  e a outra partícula no volume  $d^3\mathbf{r}_2$

Para potenciais independentes do tempo podemos escrever

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) e^{-i\frac{Et}{\hbar}}, \quad (11.7)$$

no qual  $E$  é a energia total e  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  a solução da equação de Schrodinger estacionária<sup>1</sup>:

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2\Psi - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2\Psi + V\Psi = E\Psi. \quad (11.9)$$

## 11.1 Sistema de duas partículas idênticas não interagentes

Se considerarmos duas partículas idênticas não interagentes, no qual a partícula 1 está no estado de partícula única  $\Psi_a(\mathbf{r}_1)$  e a partícula 2 no estado  $\Psi_b(\mathbf{r}_2)$ , podemos escrever a função de onda de duas partículas como o produto das soluções de partícula única,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_a(\mathbf{r}_1)\Psi_b(\mathbf{r}_2) \quad (11.10)$$

satisfazendo a equação de Schrodinger estacionária

$$E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (11.11)$$

com  $\hat{H} = \hat{H}_a + \hat{H}_b$  e  $E = E_a + E_b$ , sendo

$$\hat{H}_i\Psi_i = E_i\Psi_i, \quad (11.12)$$

com  $\hat{H}_i = \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i} + V(\hat{\mathbf{r}}_i)$ , as equações de Schrodinger de partícula única.

No entanto, como na mecânica quântica as partículas são indistinguíveis temos que construir a função de onda que satisfaça a indistinguibilidade quando permutamos a partícula 1 pela 2. Como as medidas físicas dependem de  $|\Psi|^2$ , para o caso de partículas idênticas, a função de onda deve levar somente a uma mudança de fase global pela troca da partícula  $i$  pela  $j$ . Considerando o operador troca, isto é,

$$\hat{P}_{ij}\Psi(\dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots) = \lambda\Psi(\dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots), \quad (11.13)$$

---

<sup>1</sup>Observação: Caso o potencial só dependa do módulo de  $(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ , introduzindo a coordenada:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \quad \text{e} \quad \mathbf{R} = \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} \quad (11.8)$$

Podemos fazer a separação de variáveis exatamente como na mecânica clássica.



temos que

$$\hat{P}_{ij}^2 \Psi(..., \mathbf{x}_i, ... \mathbf{x}_j ...) = \lambda^2 \Psi(..., \mathbf{x}_i, ... \mathbf{x}_j ...) = \Psi(..., \mathbf{x}_j, ... \mathbf{x}_i ...), \quad (11.14)$$

o que implica que  $\lambda = \pm 1$ . Assim, a forma de construir a função de onda que satisfaça este critério é escrevermos<sup>2</sup>

$$\Psi_{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = A [\Psi_a(\mathbf{r}_1)\Psi_b(\mathbf{r}_2) \pm \Psi_a(\mathbf{r}_2)\Psi_b(\mathbf{r}_1)] \quad (11.15)$$

Se  $\Psi_a$  e  $\Psi_b$  são normalizadas, então para que  $\Psi_{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  ser normalizada temos  $A = 1/\sqrt{2}$ .

As soluções acima podem ser simétricas ou anti-simétricas pela troca de partículas,

$$\Psi_{a,b}^S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_a(\mathbf{r}_1)\Psi_b(\mathbf{r}_2) + \Psi_a(\mathbf{r}_2)\Psi_b(\mathbf{r}_1)] \quad (11.16)$$

$$\Psi_{a,b}^A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_a(\mathbf{r}_1)\Psi_b(\mathbf{r}_2) - \Psi_a(\mathbf{r}_2)\Psi_b(\mathbf{r}_1)] \quad (11.17)$$

Observe que temos

$$\Psi_{a,b}^S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = +\Psi_{a,b}^S(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (11.18)$$

$$\Psi_{a,b}^A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\Psi_{a,b}^A(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (11.19)$$

### **Exemplo: Duas Partículas de massa $m$ não interagentes em uma caixa.**

Vamos considerar o caso de duas partículas idênticas não interagentes confinadas em uma caixa de largura de dimensões quânticas  $a$  de forma que as funções de onda de partícula única sejam entrelaçadas. Considerando o estado de partícula única,

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

temos 3 possibilidades:

- Partículas distinguíveis (partícula clássica)

Neste caso a função de onda

$$\Psi_{n,m}(x_1, x_2) = \Psi_n(x_1)\Psi_m(x_2) \quad \rightarrow \quad E_{n,m} = (n^2 + m^2)K$$

---

<sup>2</sup>Observe que a função de onda pode diferir por um fator de fase constante que não afeta a interpretação probabilística. Por exemplo,  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  e  $-\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  têm a mesma informação física.

ou seja,

$$\begin{aligned}\Psi_{1,1} &= \frac{2}{a} \sin\left(\frac{\pi x_1}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi x_2}{a}\right) \rightarrow \rightarrow \text{estado fundamental} - E_{1,1} = 2K \\ \Psi_{1,2} &= \frac{2}{a} \sin\left(\frac{\pi x_1}{a}\right) \sin\left(\frac{2\pi x_2}{a}\right) \rightarrow \rightarrow 1^\circ \text{ estado excitado} - E_{1,2} = 5K \\ \Psi_{2,1} &= \frac{2}{a} \sin\left(\frac{2\pi x_1}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi x_2}{a}\right) \rightarrow \rightarrow 1^\circ \text{ estado excitado} - E_{2,1} = 5K\end{aligned}$$

- Função de onda simétrica

partículas indistinguíveis cuja função de onda é simétrica pela troca de partículas, ou seja

$$\begin{aligned}\Psi_{1,1} &= \frac{\sqrt{2}}{a} \left[ \sin\left(\frac{\pi x_1}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi x_2}{a}\right) + \sin\left(\frac{\pi x_2}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi x_1}{a}\right) \right] \\ &\rightarrow \text{estado fundamental} - E_{11} = 2K\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Psi_{1,2} = +\Psi_{2,1} &= \frac{\sqrt{2}}{a} \left[ \sin\left(\frac{\pi x_1}{a}\right) \sin\left(\frac{2\pi x_2}{a}\right) + \sin\left(\frac{\pi x_2}{a}\right) \sin\left(\frac{2\pi x_1}{a}\right) \right] \\ &\rightarrow 1^\circ \text{ estado excitado} - E_{12} = E_{21} = 5K\end{aligned}$$

- Função de onda anti-simétrica

Partículas indistinguíveis cuja função de onda é anti-simétrica pela troca de partículas, ou seja

$$\begin{aligned}\Psi_{1,2} = -\Psi_{2,1} &= \frac{\sqrt{2}}{a} \left[ \sin\left(\frac{\pi x_1}{a}\right) \sin\left(\frac{2\pi x_2}{a}\right) - \sin\left(\frac{\pi x_2}{a}\right) \sin\left(\frac{2\pi x_1}{a}\right) \right] \\ &\rightarrow \text{estado fundamental} - E_{12} = E_{21} = 5K\end{aligned}$$

### 11.1.1 Forças de Troca

Para verificarmos os efeito da simetrização, vamos analisar um exemplo simples, no qual calculamos o valor esperado para a distância entre duas partículas,

$$\langle (x_1 - x_2)^2 \rangle = \langle x_1^2 \rangle + \langle x_2^2 \rangle - 2 \langle x_1 x_2 \rangle$$

para o caso de sistema de partículas não interagentes. Vamos considera o caso de solução de partícula única para a partícula 1 e 2 dados por  $\Psi_a$  e  $\Psi_b$ , respectivamente (caso unidimensional), com  $\Psi_a$  e  $\Psi_b$  ortogonais e normalizadas, ou seja:

$$\int \Psi_a^*(x)\Psi_b(x)dx = 0 \quad \int \Psi_i^*(x)\Psi_i(x)dx = 1 \quad i = a, b.$$

Vamos novamente analisar as situações possíveis:

**a) Partículas distinguíveis (partícula clássica)**

A função de onda

$$\Psi_{a,b}(x_1, x_2) = \Psi_a(x_1)\Psi_b(x_2) ,$$

o que nos leva ao seguinte resultado

$$\begin{aligned} \langle x_1^2 \rangle &= \int x_1^2 |\Psi_a(x_1)|^2 dx_1 \int |\Psi_b(x_2)|^2 dx_2 = \langle x^2 \rangle_a \\ \langle x_2^2 \rangle &= \int x_2^2 |\Psi_b(x_2)|^2 dx_2 \int |\Psi_a(x_1)|^2 dx_1 = \langle x^2 \rangle_b \\ \langle x_1 x_2 \rangle &= \int x_2 |\Psi_b(x_2)|^2 dx_2 \int x_1 |\Psi_a(x_1)|^2 dx_1 = \langle x \rangle_a \langle x \rangle_b . \end{aligned}$$

**b) Partículas idênticas**

No caso de partículas idênticas a função de onda

$$\Psi_{a,b}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_a(x_1)\Psi_b(x_2) \pm \Psi_a(x_2)\Psi_b(x_1)] \quad (11.20)$$

o que nos leva

$$\begin{aligned} \langle x_1^2 \rangle &= \frac{1}{2} \int x_1^2 |\Psi_a(x_1)|^2 dx_1 \int |\Psi_b(x_2)|^2 dx_2 \\ &+ \frac{1}{2} \int x_1^2 |\Psi_b(x_1)|^2 dx_1 \int |\Psi_a(x_2)|^2 dx_2 \\ &\pm \frac{1}{2} \int x_1^2 \Psi_a^*(x_1)\Psi_b(x_1) dx_1 \underbrace{\int \Psi_b^*(x_2)\Psi_a(x_2) dx_2}_{\text{zero por ortogonalidade}} \\ &\pm \frac{1}{2} \int x_1^2 \Psi_b^*(x_1)\Psi_a(x_1) dx_1 \underbrace{\int \Psi_a^*(x_2)\Psi_b(x_2) dx_2}_{\text{zero por ortogonalidade}} \end{aligned}$$

ou seja

$$\langle x_1^2 \rangle = \frac{1}{2} [\langle x^2 \rangle_a + \langle x^2 \rangle_b]$$

Igualmente:

$$\langle x_2^2 \rangle = \frac{1}{2} [\langle x^2 \rangle_b + \langle x^2 \rangle_a]$$

Porém

$$\begin{aligned} \langle x_1 x_2 \rangle &= \frac{1}{2} \int x_1 |\Psi_a(x_1)|^2 dx_1 \int x_2 |\Psi_b(x_2)|^2 dx_2 \\ &+ \frac{1}{2} \int x_1 |\Psi_a(x_1)|^2 dx_1 \int x_2 |\Psi_b(x_2)|^2 dx_2 \\ &\pm \frac{1}{2} \int x_1 \Psi_a^*(x_1) \Psi_b(x_1) dx_1 \int x_2 \Psi_b^*(x_2) \Psi_a(x_2) dx_2 \\ &\pm \frac{1}{2} \int x_1 \Psi_b^*(x_1) \Psi_a(x_1) dx_1 \int x_2 \Psi_a^*(x_2) \Psi_b(x_2) dx_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle x_1 x_2 \rangle &= \frac{1}{2} \langle x \rangle_a \langle x \rangle_b + \frac{1}{2} \langle x \rangle_b \langle x \rangle_a \\ &\pm \frac{1}{2} \langle x \rangle_{ab} \langle x \rangle_{ba} \pm \frac{1}{2} \langle x \rangle_{ba} \langle x \rangle_{ab} \\ &= [\langle x \rangle_a \langle x \rangle_b \pm |\langle x \rangle_{ab}|^2] \end{aligned}$$

Desta forma obtemos

$$\langle (x_1 - x_2)^2 \rangle_{\pm} = \langle x^2 \rangle_a + \langle x^2 \rangle_b - 2 \langle x \rangle_a \langle x \rangle_b \mp 2 |\langle x \rangle_{ab}|^2,$$

ou seja:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle_{\pm} = \langle (\Delta x)^2 \rangle_d \mp 2 |\langle x \rangle_{ab}|^2 \quad (11.21)$$

Verificamos que a simetria ou anti-simetria da parte espacial da função de onda leva a forças diferentes entre as partículas,

$$\begin{aligned} \langle (\Delta x)^2 \rangle_+ &= \langle (\Delta x)^2 \rangle_d - 2 |\langle x \rangle_{ab}|^2 \rightarrow \text{força de atração - estado ligado.} \\ \langle (\Delta x)^2 \rangle_- &= \langle (\Delta x)^2 \rangle_d + 2 |\langle x \rangle_{ab}|^2 \rightarrow \text{força de repulsão - estado não ligado} \end{aligned}$$

ou seja, no caso simétrico as partículas tendem a ficar mais próximos e caso anti-simétrico tendem a ficar mais afastados do que partículas clássicas.

Observação:  $\langle x \rangle_{ab}$ , é nula na região onde  $\Psi_a(x)$  e  $\Psi_b(x)$  não se entrelaçam. Isto é se duas partículas idênticas estão distantes o suficiente que  $\Psi_a$  é nula na região onde  $\Psi_b$  não é nula, não faz diferença se a função de onda é simétrica ou anti-simétrica.

Note que no caso de elétrons, temos que levar em conta também o spin, de forma que a simetrização considera a parte espacial e de spin.

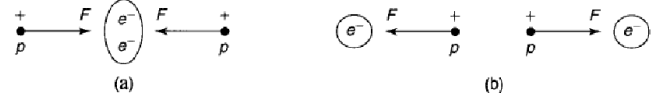


Figura 11.1: Representação esquemática da força de troca no caso simétrico e anti-simétrico.

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi(s_1, s_2) \Rightarrow \begin{cases} \Psi^S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi^A(s_1, s_2) & \rightarrow \text{estado ligado} \\ \Psi^A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi^S(s_1, s_2) & \rightarrow \text{estado não ligado} \end{cases}$$

$$\chi^A(s_1, s_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(\uparrow)\chi_2(\downarrow) - \chi_1(\downarrow)\chi_2(\uparrow)] \Rightarrow \text{Singlete}$$

$$\chi^S(s_1, s_2) = \begin{cases} \chi_1(\uparrow)\chi_2(\uparrow) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(\uparrow)\chi_2(\downarrow) + \chi_1(\downarrow)\chi_2(\uparrow)] \\ \chi_1(\downarrow)\chi_2(\downarrow) \end{cases} \Rightarrow \text{Tripleto}$$

Na molécula de  $H_2$  se a parte espacial da função de onda for simétrica os elétrons criam uma região de acúmulo de carga negativa atraindo os núcleos. Se a parte espacial da função de onda for anti-simétrica os elétrons criam uma região com concentração de carga nas extremidades mantendo os núcleos mais afastados. Estas duas configurações são conhecidas como estados ligados ("bonding") e estados não ligados ("antibonding") para estados de dois elétrons compartilhados pelas moléculas.

De um modo geral o estado de duas partículas não interagentes, a parte espacial da função de onda pode ser escrita como:

$$\Psi_{a,b}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_a(\mathbf{r}_1)\Psi_b(\mathbf{r}_2) \rightarrow \text{Partícula distinguível - Clássica} \quad (11.22)$$

$$\Psi_{a,b}^S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_a(\mathbf{r}_1)\Psi_b(\mathbf{r}_2) + \Psi_a(\mathbf{r}_2)\Psi_b(\mathbf{r}_1)] \rightarrow \text{simétrica} \quad (11.23)$$

$$\Psi_{a,b}^A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_a(\mathbf{r}_1)\Psi_b(\mathbf{r}_2) - \Psi_a(\mathbf{r}_2)\Psi_b(\mathbf{r}_1)] \rightarrow \text{anti-simétrica} \quad (11.24)$$

Note que a densidade de probabilidade de encontrar duas partículas idênticas no estados quânticos  $a, b$  é dada por

$$P_{ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = |\Psi_{a,b}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2$$

Neste último caso, para caso anti-simétrico, se  $a = b$  teremos que

$$\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 P_{aa}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0 \quad (11.25)$$

ou seja, a probabilidade de encontrar duas partículas fermiônicas no mesmo estado quântico é zero se as funções de onda forem entrelaçadas, conhecido como princípio de exclusão de Pauli. Note que se a parte espacial for simétrica, necessariamente a configuração de spin precisa ser o estado singleto, que corresponde a estados de spin diferentes, com spin total igual a zero.

### 11.1.2 Sistema de duas partículas e três níveis

Como verificado no exemplo de partículas idênticas em uma caixa, o número de estados acessíveis depende da simetria da função de onda. Vamos fazer uma verificação do número de microestados acessíveis,

$$\omega(g, N) ,$$

para o sistema com  $N$  partículas e  $g$  estados quânticos possíveis. Neste exemplo, vamos considerar o caso de duas partículas ( $N = 2$ ) que possam assumir 3 estados quânticos ( $g = 3$ ). Usaremos os índices  $n_i$ , com  $i = 1, 2, \dots, N$ , para designar o número de partículas no  $i$ -ésimo estado quântico da partícula. Novamente vamos assumir que estas partículas estão confinadas numa região espacial de dimensões tais que as funções de onda seja entrelaçadas.

Novamente vamos considerar as três possibilidades:

- Partículas clássicas (distinguíveis)

Como as partículas são distinguíveis podemos rotular uma partícula como sendo a partícula  $A$  e a outra como sendo  $B$ . Desta forma a possível configuração fica

$\{n_i\}$	1	2	3
$\{2, 0, 0\}$	AB	0	0
$\{0, 2, 0\}$	0	AB	0
$\{0, 0, 2\}$	0	0	AB
$\{1, 1, 0\}$	A	B	0
	B	A	0
$\{1, 0, 1\}$	A	0	B
	B	0	A
$\{0, 1, 1\}$	0	A	B
	0	B	A

ou seja, de um modo geral podemos escrever

$$\omega = g^N$$

com  $N_{ocup} \leq N$ . Observe que o número de modos diferentes de colocar o mesmo conjunto  $\{n_i\}$  é dado por

$$\frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_g!}.$$

Por exemplo, para o conjunto  $\{1, 1, 0\}$  temos as duas possibilidades  $\{A, B, 0\}$  ou  $\{B, A, 0\}$ .

- Partículas bosônicas - (indistinguíveis)

Neste caso, não podemos distinguir se é a partícula 1 ou 2 que está ocupando um dado estado quântico. De forma que as possíveis configurações se reduzem a

$\{n_i\}$	1	2	3
$\{2, 0, 0\}$	AA	0	0
$\{0, 2, 0\}$	0	AA	0
$\{0, 0, 2\}$	0	0	AA
$\{1, 1, 0\}$	A	A	0
$\{1, 0, 1\}$	A	0	A
$\{0, 1, 1\}$	0	A	A

ou seja, de um modo geral o número de estados acessíveis fica sendo

$$\omega = \frac{(N + g - 1)!}{N!(g - 1)!},$$

com  $N_{ocupado} \leq N$ .

- Partículas fermiônicas - (indistinguíveis)

Neste caso, não podemos distinguir se é a partícula 1 ou 2 que está ocupando um dado estado quântico, e além disto, duas partículas não podem ser encontradas no mesmo estado. De forma que as possíveis configurações se reduzem a

$\{n_i\}$	1	2	3
$\{1, 1, 0\}$	A	A	0
$\{1, 0, 1\}$	A	0	A
$\{0, 1, 1\}$	0	A	A

ou seja, de um modo geral o número de estados acessíveis fica sendo

$$\omega = \frac{g!}{N!(g-N)!}$$

com  $N_{ocupado} = 0, 1$ .

## 11.2 Sistema de N partículas não interagentes.

Vamos agora generalizar para o caso de um sistema de N partículas indistnguíveis e não interagentes. A hamiltoniana de N partículas não interagentes é

$$H(p, q) = \sum_{i=1}^N H_i(p_i, q_i) ,$$

que satisfaz a equação de Schrodinger

$$H\Psi_E(q) = E\Psi_E(q) ,$$

sendo

$$\Psi_E = \sum_P \prod_{i=1}^N \varphi_i(q_i) ,$$

no qual  $\sum_P$  é a soma sobre todas as permutações possíveis, com

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i .$$

O conjunto  $\{n_i\}$  representa um particular estado do sistema<sup>3</sup>.

---

<sup>3</sup>Exemplo: Cada possível conjunto representa um microestado possível:

$$\{5, 2, 4, \dots, 0, 20\}$$

$$\{1, 7, 3, \dots, 20, 4\} .$$



$$\text{Das } N \text{ partículas} = \begin{cases} n_1 & \text{no estado} & \varepsilon_1 \\ n_2 & \text{no estado} & \varepsilon_2 \\ & & \vdots \\ n_i & \text{no estado} & \varepsilon_i \end{cases}$$

Para o caso que temos o número total de partículas e a energia total fixos (ensemble microcanônico), os conjuntos  $\{n_i\}$  com energias  $\varepsilon_i$  estão sujeitos aos vínculos

$$\sum n_i = N ,$$

e

$$\sum_i n_i \varepsilon_i = E .$$

### Estatística clássica

Como as partículas são distinguíveis temos<sup>4</sup> o número de modos diferentes de um mesmo conjunto  $\{n_i\}$  é

$$\frac{N!}{n_1! n_2! \dots} = \frac{N!}{\prod_i n_i!}$$

Em adição a isto, temos o fator de correlação de Boltzmann  $\frac{1}{N!}$ , de forma que para cada conjunto  $\{n_i\}$  temos o peso estatístico clássico<sup>5</sup>.

$$\rho_c \{n_i\} = \frac{1}{\prod_i n_i!} .$$

### Estatística Quântica

Como as partículas são indistinguíveis um particular microestado é caracterizado pelo conjunto  $\{n_i\}$ , com duas situações<sup>6</sup>

---

<sup>4</sup>Visto que a troca de posição leva a um novo micro-estado

<sup>5</sup>Fazemos uma contagem do número de microestados  $\{n_i\}$  e multiplicamos pelo peso estatístico clássico

<sup>6</sup>No caso de férmions o procedimento para se obter a função anti-simétrica é dado pelo determinante de Slater

$$\Psi_E^A(q) = \begin{vmatrix} \varphi_i(1) & \dots & \varphi_i(N) \\ \varphi_j(1) & \dots & \varphi_j(N) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_l(1) & \dots & \varphi_l(N) \end{vmatrix}$$

Uma propriedade básica do determinante é duas linhas iguais (que corresponde a duas partículas no mesmo estado) implica no  $Det = 0$ .

$$\Psi_E = \sum_P \prod_i \varphi_i(q_i) = \begin{cases} \Psi_E^S(q) & \Rightarrow \rho_{BE} \{n_i\} = 1 \\ \Psi_E^A(q) & \Rightarrow \rho_{BE} \{n_i\} = \begin{cases} 1 & \text{se } \sum n_i^2 = N \\ 0 & \text{se } \sum n_i^2 > N \end{cases} \end{cases} \quad (11.26)$$

### 11.3 Gás ideal quântico no ensemble microcanônico

Para obtermos as equações de estado de um sistema com  $N$  partículas idênticas não interagentes, num volume  $V$  e energia  $E$ , precisamos saber o número de microestados acessíveis ao sistema,  $\Omega(E, V, N)$ , e então fazer a conexão com a mecânica estatística via relação de Boltzmann,.

$$S = k_B \ln \Omega(E, V, N) . \quad (11.27)$$

Quantos estados acessíveis temos?

$$\Omega(E, V, N)?$$

Vamos considerar  $V$  grande de forma que o níveis de energia estão muito próximos. Para efetuar a contagem do número de microestados vamos dividir em células, cada uma contendo  $g_i$  estados quânticos com energia média  $\varepsilon_i$ , contendo  $n_i$  partículas.

Lembrando que no ensemble microcanônico temos os vínculos

$$\sum_i n_i = N$$

$$\sum_i n_i \varepsilon_i = E$$

Para cada célula temos  $\omega(i)$  microestados distintos, descritos pelas relações abaixo

$$\omega(i) = \begin{cases} g_i^{n_i} & \text{Maxwell-Boltzmann} \\ \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} & \text{Bose-Einstein} \\ \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!} & \text{Fermi-Dirac} \end{cases} \quad (11.28)$$

No espectro todo o número total de microestados distintos  $W \{n_i\}$  é dado pelo produto do número distinto de microestados associados com a  $i$ -ésima célula contendo  $n_i$  partículas, para ser acomodada em  $g_i$  níveis, ou seja,

$$W \{n_i\} = \prod_i \omega(i) \quad (11.29)$$

O número de estados acessíveis ao gás,  $\Omega(E, V, N)$ , sujeito aos vínculos acima é dado

$$\Omega(E, V, N) = \sum_{\{n_i\}}^{vinc} W \{n_i\} , \quad (11.30)$$

sendo  $\sum_{\{n_i\}}^{vinc}$  a soma sobre o número de distintos microestados associados com o conjunto  $\{n_i\}$  sujeita aos vínculos associados aos ensemble microcanônico.

Vamos agora considerar os três casos:

- **Primeiro caso: Maxwell-Boltzmann.**

Temos  $N$  partículas colocadas nas células cabendo  $n_i$  partículas na célula  $g_i$ . Como as partículas são distinguíveis de quantas maneiras isso pode ser feito?

O número de microestados em cada célula é dado por

$$g_i^{n_i} .$$

No entanto, como as partículas são distinguíveis, o microestado contendo a partícula  $A$  na célula  $i$  e a partícula  $B$  na célula  $j$  é distinto do microestado contendo a partícula  $B$  na célula  $i$  e a partícula  $A$  na célula  $j$ . Desta forma temos que levar em conta as possíveis permutações entre as células, introduzindo um fator adicional

$$\frac{N!}{n_1! n_2! \dots} = \frac{N!}{\prod_i n_i!}$$

No espectro todo teremos então

$$W_{MB}\{n_i\} = \frac{1}{N!} \prod_i \left( \frac{N!}{n_i!} g_i^{n_i} \right) = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} , \quad (11.31)$$

no qual adicionamos ad-doc o fator de correção de Boltzmann,  $\frac{1}{N!}$ . Sem esse fator temos problemas de tomar o limite termodinâmico.

- **Segundo caso: Bose-Einstein.**

Como as partículas são indistinguíveis, temos que o número de microestados será dado somente pelo produto do número de microestados em cada célula,

$$W_{BE}\{n_i\} = \prod_i \frac{(g_i + n_i - 1)!}{(g_i - 1)! n_i!} .$$

- **Tercer caso: Fermi-Dirac.**

Da mesma forma para o caso de partículas fermiônicas, devido ao princípio de exclusão de Pauli, teremos

$$W_{FD}\{n_i\} = \prod_i \frac{g_i!}{(g_i - n_i)! n_i!} .$$

## 11.4 A conexão com a termodinâmica.

A conexão com a termodinâmica é feita através da fórmula de Boltzmann,

$$S = k_B \ln \Omega(E, V, N)$$

ou seja

$$S = k_B \ln \left( \sum_{\{n_i\}}^{vinc} W\{n_i\} \right) \quad (11.32)$$

A soma sobre todos os conjuntos  $\{n_i\}$  sujeita aos vínculos é difícil de ser efetuada. O que podemos fazer é substituir a soma pelo seu valor mais provável.

$$S \approx k_B \ln W\{n_i^*\}, \quad (11.33)$$

sendo  $\{n_i^*\}$  a distribuição que maximiza o número  $W\{n_i\}$ , ou seja,  $n_i^*$  são os valores mais prováveis da distribuição dos  $n_i$ .

Como achar  $n_i^*$ ? Como a função logarítmica é uma função monotonicamente crescente, maximizar  $W\{n_i\}$  é equivalente a maximizar  $\ln W\{n_i\}$ . A maximização sujeita aos vínculos  $N$  e  $E$  constantes pode ser efetuada usando multiplicadores de Lagrange. Consideremos a função

$$f(n_i) = \ln W\{n_i\} + \alpha \left( N - \sum_i n_i \right) + \beta \left( E - \sum_i \varepsilon_i n_i \right) \quad (11.34)$$

O extremo<sup>7</sup> desta função é dado por

$$\frac{d}{dn_j} f(n_i) = 0. \quad (11.35)$$

Usando a aproximação de Stirling,  $\ln(x!) \approx x \ln(x) - x$ , podemos escrever<sup>8</sup>

---

<sup>7</sup>extremo da função: máximos, mínimos e pontos de inversão

<sup>8</sup>Por exemplo, no caso de Bose-Einstein,

$$\begin{aligned} \ln W_{BE}\{n_i\} &= \sum_i \ln(g_i + n_i - 1)! - \ln(g_i - 1)! - \ln(n_i) \\ &\approx \sum_i (g_i + n_i - 1) \ln(g_i + n_i - 1) - (g_i + n_i - 1) \\ &\quad - (g_i - 1) \ln(g_i - 1) + (g_i - 1) - n_i \ln(n_i) + n_i \\ &\approx \sum_i \{(g_i + n_i - 1) \ln(g_i + n_i - 1) - (g_i - 1) \ln(g_i - 1) - n_i \ln(n_i)\} \end{aligned}$$

$$\ln W\{n_i\} = \begin{cases} \sum_i [n_i \ln(n_i + g_i) + g_i \ln(n_i + g_i) - n_i \ln(n_i) - g_i \ln(g_i)] & \text{BE} \\ \sum_i [g_i \ln(g_i) - n_i \ln(n_i) - g_i \ln(g_i - n_i) + n_i \ln(g_i - n_i)] & \text{FD} \\ \sum_i [n_i \ln(g_i) - n_i \ln(n_i) + n_i] & \text{MB} \end{cases} \quad (11.36)$$

ou ainda

$$\ln W\{n_i\} = \begin{cases} \sum_i n_i \ln\left(\frac{g_i}{n_i} + 1\right) + g_i \ln\left(1 + \frac{n_i}{g_i}\right) & \text{BE} \\ \sum_i n_i \ln\left(\frac{g_i}{n_i} - 1\right) - g_i \ln\left(1 - \frac{n_i}{g_i}\right) & \text{FD} \\ \sum_i n_i \ln\left(\frac{g_i}{n_i}\right) + n_i & \text{MB} \end{cases} \quad (11.37)$$

Usando o fator comum  $a$ , as três relações podem ser escritas de uma maneira comum como<sup>9</sup>

$$\ln W\{n_i\} = \sum_i \left[ n_i \ln\left(\frac{g_i}{n_i} - a\right) - \frac{g_i}{a} \ln\left(1 - \frac{an_i}{g_i}\right) \right] \quad (11.38)$$

sendo que

$$a = \begin{cases} +1 & \text{FD} \\ -1 & \text{BE} \\ 0 & \text{MB} \end{cases}$$

Portanto

$$\begin{aligned} \frac{d}{dn_j} \ln W\{n_i\} &= \sum_i \left\{ \delta_{ij} \ln\left(\frac{g_i}{n_i} - a\right) - \frac{n_i \frac{g_i}{n_i^2}}{\left(\frac{g_i}{n_i} - a\right)} \delta_{ij} + \frac{g_i}{a} \frac{1}{\left(1 - \frac{an_i}{g_i}\right)} \frac{a}{g_i} \delta_{ij} \right\} \\ &= \sum_i \left\{ \ln\left(\frac{g_i}{n_i} - a\right) - \frac{g_i}{g_i - an_i} + \frac{g_i}{g_i - an_i} \right\} \delta_{ij} \\ &= \sum_i \ln\left(\frac{g_i}{n_i} - a\right) \delta_{ij} \end{aligned}$$

---

para  $g_i \gg 1$  e  $n_i \gg 1$

$$\ln W_{BE}\{n_i\} \approx \sum_i g_i \ln(g_i + n_i) + n_i \ln(g_i + n_i) - g_i \ln(g_i) - n_i \ln(n_i)$$

<sup>9</sup>Observe que  $\lim_{a \rightarrow 0} \frac{g_i}{a} \ln\left(1 - \frac{an_i}{g_i}\right) = -n_i$ .

de tal forma que a maximização leva,

$$\frac{df(n_i)}{dn_j} = \sum_i \left\{ \ln \left( \frac{g_i}{n_i} - a \right) - \alpha - \beta \varepsilon_i \right\} \delta_{ij} \mid_{n_i=n_i^*} = 0 \quad \Rightarrow \quad \ln \left( \frac{g_i}{n_i^*} - a \right) = \alpha + \beta \varepsilon_i \quad (11.39)$$

ou seja,

$$\frac{n_i^*}{g_i} = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} + a} \quad \text{ou} \quad n_i^* \mid_{g_i \rightarrow 1} = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} + a} \quad (11.40)$$

A ultima equação fornece o número mais provável de partículas por estado quântico na  $i$ -ésima célula.<sup>10</sup>

Usando a relação acima na expressão da entropia, obtemos para o gás ideal

$$S = k \ln W \{n_i^*\} = k \sum_i \left\{ n_i^* (\alpha + \beta \varepsilon_i) + \frac{1}{a} \ln [1 + a e^{(-\alpha - \beta \varepsilon_i)}] \right\} \quad (11.41)$$

Identificando  $\alpha = -\frac{\mu}{kT}$  e  $\beta = \frac{1}{kT}$

$$\frac{S}{k} + \frac{1}{kT} \left( \mu \sum_i n_i^* - \sum_i n_i^* \varepsilon_i \right) = \sum_i \frac{1}{a} \ln (1 + a e^{(\mu - \varepsilon_i)/kT}) . \quad (11.42)$$

Os termos entre parênteses do lado direito estão relacionados com os vínculos

$$\sum_i n_i = N \quad e \quad \sum_i n_i \varepsilon_i = E , \quad (11.43)$$

de forma que podemos escrever

$$\frac{TS}{Tk} + \frac{\mu N}{kT} - \frac{E}{kT} = \sum_i \frac{1}{a} \ln (1 + a e^{(\mu - \varepsilon_i)/kT}) , \quad (11.44)$$

ou ainda, considerando que o potencial termodinâmico  $\Phi = -PV = E - TS - \mu N$ , obtemos<sup>11</sup>

$$\frac{PV}{kT} = \frac{1}{a} \sum_i \ln (1 + a e^{(\mu - \varepsilon_i)/kT}) . \quad (11.45)$$

---

<sup>10</sup>Note que para  $a \rightarrow 0$  temos,

$$n_i^* = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} ,$$

que é a distribuição clássica.

<sup>11</sup>Observe que do ensemble grande canônico temos a relação de conexão com a termodinâmica dada pelo potencial grande canônico

$$\Phi = -PV = -k_B T \ln \mathcal{Z} ,$$

sendo  $\mathcal{Z}$  a função de partição grande canônica, ou seja, da relação (11.45) temos

$$\ln \mathcal{Z} = \frac{1}{a} \sum_i \ln (1 + a e^{(\mu - \varepsilon_i)/kT})$$

Esta é a equação de estado do gás ideal quântico, com  $a = \pm 1$  correspondendo ao gás de Fermi-Dirac ou Bose-Einstein, respectivamente. A equação para o gás ideal clássico é obtida no limite de  $a \rightarrow 0$ , usando que  $\ln(1+x) \approx x$  para  $x \ll 1$ , ou seja

$$\begin{aligned} \frac{PV}{kT} &= \sum_i e^{(\mu - \varepsilon_i)/kT} \\ &= \sum_i n_i^* = N, \end{aligned}$$

ou seja

$$PV = NkT, \quad (11.46)$$

que é a expressão para pressão e volume do gás ideal clássico.

O valor esperado do número de ocupação por orbital pode ser obtido pela relação

$$\langle n_j \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_j} \ln \mathcal{Z}, \quad (11.47)$$

com  $\ln \mathcal{Z} = \frac{1}{a} \sum_i \ln(1 + ae^{(\mu - \varepsilon_i)/kT})$ , o que leva aos seguintes resultados:

- Bose-Einstein.

Para o caso de partículas bosônicas temos

$$\langle n_j \rangle^{\text{BE}} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_j} \sum_i \ln [1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}] \quad (11.48)$$

ou seja, o número médio de ocupação por orbital em um gás de bósons

$$\langle n_j \rangle^{\text{BE}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} - 1}. \quad (11.49)$$

Como o potencial químico  $\mu < \varepsilon_j$ , para qualquer  $j$ , temos  $e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} > 1$  o que implica em  $\langle n_j \rangle \geq 0$  para qualquer orbital  $j$ . Se  $\mu = \varepsilon_0$ , ou seja, o menor valor de energia  $\langle n_j \rangle$  diverge para  $T \rightarrow 0$  (condensação de Bose-Einstein).

- Fermi-Dirac.

Para o caso de partículas fermiônicas temos

$$\langle n_j \rangle^{\text{FD}} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_j} \left\{ \sum_i \ln [1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}] \right\} \quad (11.50)$$

ou seja, o número médio de ocupação por orbital em um gás de férmions

$$\langle n_j \rangle^{\text{FD}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} + 1}. \quad (11.51)$$

Neste caso,  $0 \leq \langle n_j \rangle^{\text{FD}} \leq 1$ , em acordo com o princípio de exclusão de Pauli. Neste caso, se  $\varepsilon > \mu$  e  $|\varepsilon - \mu| \gg kT$  o número de ocupação  $\langle n_i \rangle_{FD} \approx e^{-\beta\varepsilon_i} \rightarrow 0$ . Por outro lado, se  $\varepsilon < \mu$  e  $|\varepsilon - \mu| \gg kT$  o número de ocupação  $\langle n_i \rangle_{FD} \approx \frac{1}{e^{-\beta\mu} + 1} \approx 1$ . Isto é, para baixas temperaturas temos todos os níveis do mar de Férmis ocupados e os outros acima vazios.

Observe que  $\langle n_j \rangle = \frac{n_j^*}{g_j}$ , ou seja, o valor médio é igual ao valor mais provável do ensemble microcanônico.

### 11.4.1 Limite Clássico

Na situação clássica, ambos férmions e bósons deverm ter  $\langle n_j \rangle \ll 1$  para qualquer  $j$ , ou seja,

$$\exp[\beta(\varepsilon_j - \mu)] \gg 1$$

ou

$$z = \exp[\beta\mu] \ll 1$$

Nesse limite ( $\ln(1+x) \approx x - \frac{1}{2}x^2 + \dots$ )

$$\ln \mathcal{Z} = \sum_i \exp[\beta(\varepsilon_i - \mu)] \mp \frac{1}{2} \sum_i (\exp[-\beta(\varepsilon_i - \mu)])^2 + \dots$$

$$\langle n_j \rangle = \exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)] \{1 \mp \exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)] + \dots\}$$

cuja contribuição dominante é

$$\ln \mathcal{Z} = \sum_i \exp[\beta(\varepsilon_j - \mu)] , \quad (11.52)$$

e

$$\langle n_j \rangle = \exp[-\beta(\varepsilon_j - \mu)] , \quad (11.53)$$

que é o resultado clássico.



## 11.5 Operador Densidade

Temos que a definição de ensemble é uma coleção de sistemas físicos caracterizados pelo mesmo estado  $|u\rangle$ . No caso de ensemble misto, nós temos que uma fração  $w_1$  está caracterizada por  $|u_1\rangle$ , outra fração  $w_2$  está caracterizada por  $|u_2\rangle$ , ....., com o sistema vinculado a<sup>12</sup>

$$\sum_i w_i = 1 . \quad (11.54)$$

Suponha que vamos fazer a medida de um observável  $\hat{A}$  num ensemble misto. A média de ensemble de  $\hat{A}$  é definida

$$\begin{aligned} [\hat{A}] &\equiv \sum_i w_i \langle u_i | \hat{A} | u_i \rangle \\ &= \sum_i \sum_a w_i |\langle a | u_i \rangle|^2 a , \end{aligned} \quad (11.55)$$

onde  $|a\rangle$  é um auto-estado de  $\hat{A}$ , e  $\langle u_i | \hat{A} | u_i \rangle$  é o valor esperado de  $\hat{A}$  com respeito a  $|u_i\rangle$ . Observe que temos

$$|\langle a | u_i \rangle|^2 \rightarrow \text{probabilidade da mecânica quântica de numa medida de } \hat{A} \text{ no estado } |u_i\rangle \text{ obtermos } a \text{ e o estado final ser } |a\rangle . \quad (11.56)$$

$$w_i \rightarrow \text{probabilidade de achar no ensemble um estado caracterizado por } |u_i\rangle . \quad (11.57)$$

Podemos reescrever o valor médio de ensemble

$$\begin{aligned} [\hat{A}] &= \sum_i w_i \sum_{b'b''} \langle u_i | b' \rangle \langle b' | \hat{A} | b'' \rangle \langle b'' | u_i \rangle \\ &= \sum_{b'b''} \left( \sum_i w_i \langle b'' | u_i \rangle \langle u_i | b' \rangle \right) \langle b' | \hat{A} | b'' \rangle . \end{aligned} \quad (11.58)$$

Note que desta forma as propriedades de ensemble não dependem do particular observável  $\hat{A}$ . Assim, definindo o operador densidade

$$\hat{\rho} \equiv \sum_i w_i |u_i\rangle \langle u_i| , \quad (11.59)$$

os elemento da correspondente matriz densidade ficam

$$\langle b'' | \hat{\rho} | b' \rangle = \sum_i w_i \langle b'' | u_i \rangle \langle u_i | b' \rangle . \quad (11.60)$$

---

<sup>12</sup>Num ensemble puro  $w_i = 1$  para  $i = n$  e  $w_i = 0$  para outros estados  $|u_i\rangle$ .

Desta forma, a média de ensemble vem a ser escrita como

$$\begin{aligned} [\hat{A}] &= \sum_{b'b''} \langle b'' | \hat{\rho} | b' \rangle \langle b' | \hat{A} | b'' \rangle \\ &= \text{tr}(\hat{\rho} \hat{A}) . \end{aligned} \quad (11.61)$$

Visto que o traço independe da representação, podemos calcular  $[\hat{A}]$  usando a base conveniente.

O operador densidade satisfaz duas propriedades:

- $\text{tr}(\hat{\rho}) = \sum_i \sum_b w_i \langle b | u_i \rangle \langle u_i | b \rangle = \sum_i w_i \langle u_i | u_i \rangle = 1$
- $\hat{\rho}$  é Hermitiano.
- $\hat{\rho}^2 = \left( \sum_i w_i | i \rangle \langle i | \right) \left( \sum_j w_j | j \rangle \langle j | \right) = \left( \sum_i w_i^2 | i \rangle \langle i | \right)$ , que no caso de ensemble puro nos leva  $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$ .

*Exemplo 1: Feixe polarizado com  $|S_z, +\rangle$  (ensemble puro)*

A representação matricial de  $\hat{\rho}$  na sua própria base, ou seja, na base<sup>13</sup> dos auto-estados de  $\hat{S}_z$  temos

$$\hat{\rho} = |S_z; +\rangle \langle S_z; +|, \quad (11.62)$$

ou seja

$$\rho \doteq \begin{pmatrix} \langle + | \hat{\rho} | + \rangle & \langle + | \hat{\rho} | - \rangle \\ \langle - | \hat{\rho} | + \rangle & \langle - | \hat{\rho} | - \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (11.63)$$

Da mesma forma para o estado  $|S_z; -\rangle$  temos

$$\rho \doteq \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (11.64)$$

*Exemplo 2: Feixe polarizado com  $|S_x, +\rangle$  (ensemble puro)*

Na base<sup>14</sup> dos auto-estados de  $\hat{S}_z$  o estado  $|S_x; +\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+\rangle + |-\rangle)$ , desta forma temos

$$\hat{\rho} = |S_x; +\rangle \langle S_x; +| = \frac{1}{2} (|+\rangle + |-\rangle) (\langle +| + \langle -|), \quad (11.65)$$

ou seja

$$\rho \doteq \begin{pmatrix} \langle + | \hat{\rho} | + \rangle & \langle + | \hat{\rho} | - \rangle \\ \langle - | \hat{\rho} | + \rangle & \langle - | \hat{\rho} | - \rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (11.66)$$

$$^{13} |+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ e } |-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$^{14} |+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ e } |-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Da mesma forma para o estado  $|S_x; -\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle - |-\rangle)$ , desta forma temos

$$\rho \doteq \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \quad (11.67)$$

---

*Exemplo 3: Feixe não polarizado  $|S_z, +\rangle$  e  $|S_z, -\rangle$  (ensemble misto)*

O feixe não polarizado pode ser escrito como uma mistura de spin up e spin down (base de  $\hat{S}_z$ ) com 50% de cada fração

$$\hat{\rho} = \sum_i w_i |u_i\rangle\langle u_i| = w_+ |+\rangle\langle +| + w_- |-\rangle\langle -| \quad (11.68)$$

com  $w_+ = w_- = 1/2$ . Ou seja, na forma matricial

$$\rho \doteq \begin{pmatrix} \langle + | \hat{\rho} | + \rangle & \langle + | \hat{\rho} | - \rangle \\ \langle - | \hat{\rho} | + \rangle & \langle - | \hat{\rho} | - \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}. \quad (11.69)$$

Como  $\rho$  é a matriz identidade dividida por 2, e como  $\text{tr}(\hat{S}_i) = 0$ , então temos

$$\text{tr}(\hat{\rho}\hat{S}_x) = \text{tr}(\hat{\rho}\hat{S}_y) = \text{tr}(\hat{\rho}\hat{S}_z) = 0, \quad (11.70)$$

isto é,  $[\vec{S}] = 0$ .

---

### 11.5.1 Evolução Temporal do Operador Densidade

No tempo inicial temos

$$\hat{\rho}(t_o) = \sum_i w_i |u_i; t_o\rangle\langle u_i; t_o|. \quad (11.71)$$

Se o ensemble não é modificado,  $w_i$  não pode mudar. Assim, a evolução de  $\hat{\rho}$  depende da mudança de  $|u_i; t\rangle$ . Logo

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} &= \sum_i w_i \left( \hat{H} |u_i; t\rangle\langle u_i; t| - |u_i; t\rangle\langle u_i; t| \hat{H} \right) \\ i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} &= -[\hat{\rho}, \hat{H}]. \end{aligned} \quad (11.72)$$

Na equação acima usamos o fato que  $i\hbar \frac{\partial |u_i; t\rangle}{\partial t} = \hat{H} |u_i; t\rangle$ . Observe que na equação de evolução do operador densidade o sinal é invertido em relação a equação de Heisenberg. Isto se deve ao fato que  $\hat{\rho}$  não é um observável dinâmico na representação de Heisenberg visto que é construído na representação de Schrodinger.

### 11.5.2 Generalização para o Contínuo

No caso contínuo temos

$$[\hat{A}] = \text{tr}(\hat{\rho}\hat{A}) = \int d^3x' \langle x' | \hat{\rho}\hat{A} | x' \rangle = \int d^3x \int d^3x' \langle x' | \hat{\rho} | x \rangle \langle x | \hat{A} | x' \rangle, \quad (11.73)$$

com a matriz densidade sendo dada por

$$\langle x' | \hat{\rho} | x \rangle = \langle x' | \left( \sum_i w_i | u_i \rangle \langle u_i | \right) | x \rangle \quad (11.74)$$

ou seja

$$\langle x' | \hat{\rho} | x \rangle = \sum_i w_i \psi_i(x') \psi_i^*(x), \quad (11.75)$$

onde função de onda  $\psi_i(x) = \langle x | u_i \rangle$  é o vetor de estado  $| u_i \rangle$  na representação das coordenadas.

### 11.5.3 Mecânica Estatística Quântica

Para um ensemble totalmente aleatório, cada estado tem o mesmo peso  $w_i = 1/N$ . Deste modo a matriz densidade, na base que diagonaliza  $\hat{\rho}$ , é

$$\hat{\rho}_r \doteq \frac{1}{N} \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \cdot \\ \cdot & 0 & \cdot & \cdot \\ 0 & \cdot & 0 & 1 \end{pmatrix}_{N \times N}. \quad (11.76)$$

Vamos definir a grandeza  $\sigma$ , tal que

$$\begin{aligned} \sigma &= -\text{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) \\ &= -\sum_i^N \rho_{ii} \ln \rho_{ii} \\ &= -\sum_i^N \frac{1}{N} \ln \left( \frac{1}{N} \right) = \ln N. \end{aligned} \quad (11.77)$$

No caso de ensemble puro, na base que diagonaliza  $\hat{\rho}$ ,

$$\hat{\rho}_r \doteq \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & 0 \end{pmatrix}_{N \times N}. \quad (11.78)$$

Neste caso temos

$$\sigma = -tr(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = 0. \quad (11.79)$$

Assim, podemos dizer que  $\sigma$  mede a desordem do sistema. Ou seja, no ensemble puro a ordem é máxima, visto que todos os membros estão caracterizados por um mesmo estado. No caso randômico (aleatório) a desordem é máxima ( $\sigma \rightarrow$  máximo), visto que  $\ln N$  é o máximo valor de  $\sigma$  sujeito a condição de normalização  $\sum_i \rho_{ii} = tr(\hat{\rho}) = 1$ .

Em termodinâmica a quantidade que mede a desordem do sistema é a Entropia ( $S$ ). Assim podemos relatar  $\sigma$  com  $S$  por

$$S = k\sigma = -ktr(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}), \quad (11.80)$$

sendo  $k$  a constante de Boltzmann.

Vamos assumir que  $\sigma$  é máximo no equilíbrio, e que, quanto o equilíbrio é estabelecido, temos

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = 0 \Rightarrow [\hat{\rho}, \hat{H}] = 0, \quad (11.81)$$

isto é  $\hat{\rho}$  e  $\hat{H}$  podem ser diagonalizados simultaneamente. Tomando agora os auto-estados como sendo os auto-valores da energia

$$\rho_{ii} \rightarrow \text{fração de população com energia } E_i.$$

A condição de maximização

$$\delta\sigma = 0 \quad (11.82)$$

sujeita ao vínculo

$$U = [\hat{H}] = tr(\hat{\rho}\hat{H}) = \sum_i \langle i | \hat{\rho}\hat{H} | i \rangle = \sum_{i,j} \langle i | \hat{\rho} | i \rangle \langle j | \hat{H} | i \rangle = \sum_{i,j} \rho_{ij} E_i \delta_{ij}, \quad (11.83)$$

ou seja, o valor médio de ensemble de  $\hat{H}$  tem um valor prescrito, e também ao vínculo de normalização

$$\sum_i \rho_{ii} = tr(\hat{\rho}) = 1 \quad (11.84)$$

nos leva a

$$\delta\sigma = \delta \left\{ \sum_i \rho_{ii} \ln \rho_{ii} + \beta \left( \sum_i \rho_{ii} E_i - U \right) + \gamma \left( \sum_i \rho_{ii} - 1 \right) \right\}, \quad (11.85)$$

ou seja

$$\delta\sigma = \sum_i \delta\rho_{ii} [(\ln \rho_{ii} + 1) + \beta E_i + \gamma], \quad (11.86)$$

onde  $\beta$  e  $\gamma$  são multiplicadores de Lagrange. Visto que na eq. (11.86)  $\delta\rho_{ii}$  é arbitrário, e da condição (11.82), então temos

$$[(\ln \rho_{ii} + 1) + \beta E_i + \gamma] = 0, \quad (11.87)$$

ou seja

$$\rho_{ii} = \exp(-\beta E_i - \gamma - 1). \quad (11.88)$$

Usando que  $\sum_i \rho_{ii} = 1$  para eliminar  $\gamma$ , obtemos

$$\rho_{ii} = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}, \quad (11.89)$$

no qual  $Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = \text{tr}(e^{-\beta \hat{H}})$  é a função de partição<sup>15</sup>. Assim, obtemos imediatamente que

$$\begin{aligned} [\hat{A}] &= \frac{\text{tr}(e^{-\beta \hat{H}} \hat{A})}{Z} \\ &= \frac{\sum_i \langle \hat{A} \rangle_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}. \end{aligned} \quad (11.90)$$

Em particular para  $\hat{A} = \hat{H}$ , temos

$$\begin{aligned} U &= \frac{\text{tr}(e^{-\beta \hat{H}} \hat{H})}{Z} \\ &= \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}, \end{aligned} \quad (11.91)$$

que pode ser escrito como

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z. \quad (11.92)$$

Obs: Lembrando que  $\beta$  está relacionado com a temperatura por  $\beta = \frac{1}{kT}$ .

## 11.6 Exercícios

1) Dois férmions idênticos de spin 1/2 e massa  $m$  (não interagentes), movem-se em uma caixa unidimensional com paredes em  $x = 0$  e  $x = L$ , cujos auto-estados de energia de

---

<sup>15</sup>Se tivéssemos maximizado  $\sigma$  sem o vínculo  $[\hat{H}] = U$ , obteríamos  $\rho_{ii} = 1/N$ , ou seja, independente de  $i$ .

partícula única são  $\psi_n(x) = A \sin(n\pi x/L)$  com auto-valor  $E_n = Cn^2$ , sendo  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Considerando em adição os graus de liberdade de spin:

- (i) Escreva a função de onda e sua energia para o estado tripleto de mais baixa energia.
- (ii) Escreva a função de onda e sua energia para o estado singleto de mais baixa energia.

**2)** Considere um sistema de 3 partículas não interagentes (cujas funções de onda de partícula única estão entrelaçadas) que podem ser encontradas nos estados quânticos  $\psi_{n_1, n_2, n_3}(x_1, x_2, x_3)$  com  $n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3$ . Calcule de uma forma explícita o número de micros-estados acessíveis no caso de (i)  $\psi$  simétrico; e (ii)  $\psi$  anti-simétrico.

**3)** O número médio de ocupação para um gás de partículas bosônicas e fermiônicas é dado por

$$\langle n_j \rangle^{\text{BE}} = \frac{1}{e^{(\epsilon_j - \mu)/k_B T} - 1} \quad \langle n_j \rangle^{\text{FD}} = \frac{1}{e^{(\epsilon_j - \mu)/k_B T} + 1} . \quad (11.93)$$

Analise o comportamento para baixa temperaturas. Lembre-se que no caso de Bósons  $\mu < \epsilon_j$ .

**4)** Quais são as propriedades que são responsáveis pela existência dos "gaps" de energias não permitidos apresentado por sólidos e a correspondente ocupação dos níveis permitidos? O que diferencia isolantes de condutores?

**5)** Em física quântica, o comportamento de partícula subatômica é descrito pela equação de onda  $\psi$ , a qual deve obedecer a equação de Schrödinger. Para estados estacionários, a equação de Schrödinger (uma dimensão) tem a sua forma geral dada por

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad (11.94)$$

em que  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \hat{V}, \quad (11.95)$$

em que  $\hat{V}$  é o operador potencial que modela as características do meio no qual a partícula está inserida. Considere um elétron em uma rede cristalina unidimensional que será modelada por um potencial periódico dado por  $\hat{V}(x) = \hat{V}(x+a)$ , em que  $a$  é a periodicidade da rede cristalina. A partir da equação de Schrodinger, avalie as afirmações a seguir.

I. O operador de translação  $\hat{T}$  na rede cristalina definido como  $\hat{T}\psi(x) = \psi(x+a)$ , comuta com o hamiltoniano  $\hat{H}$  da rede.

II. A função de onda  $\psi(x)$  satisfaz a condição  $\psi(x) = \psi(x+a)$ .

III. Para satisfazer o teorema de Bloch e as condições de contorno periódicas  $\psi(x) = e^{iKx}\phi(x)$ , deve-se fazer  $\phi(x) = \phi(x+a)$  e  $K$  real com  $K = 2\pi n/Na$ , sendo  $n$  um número natural e  $N$  o número de sítios da rede.

É correto o que se afirma em quais itens?

**6)** Baseado nos aspectos de indistinguibilidade das partículas quânticas, argumente de maneira convincente o fato de você estar aqui fazendo a prova, ou seja, por que isso não aconteceria se fosse possível distinguir as partículas idênticas.

**7)** Considere a probabilidade de encontrarmos duas partículas indistinguíveis e não-interagentes no estado quântico  $\psi_{a,b}(x_1, x_2)$  dada por

$$P_{ab} = \int dx_1 \int dx_2 | \psi_{a,b}(x_1, x_2) |^2 .$$

Qual a condição para que esta probabilidade seja distinta no caso bosônico e fermiônico?

**8)** Mostre que se  $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$ , a solução da equação  $\hat{H}\psi = E\psi$  pode ser escrita como  $\psi = \psi_1\psi_2$  sendo  $\hat{H}_i\psi_i = E_i\psi_i$ , com  $E = E_1 + E_2$ .

**9)** Por que a troca da partícula da  $i$  pela  $j$  não afeta as medidas físicas de um dado sistema, independente de sua função de onda ser simétrica ou anti-simétrica.

**10)** Quais as consequências da simetrização e indistinguibilidade para um sistema de  $N$  partículas não interagentes (gás ideal)?

**11)** Escreva a função de onda para o estado de três partículas indistinguíveis e não-interagentes, em termos dos estados de partícula única  $\psi_a(x)$ ,  $\psi_b(x)$  e  $\psi_c(x)$  no caso simétrico e anti-simétrico. Mostre que a função de onda se anula se  $a = b$  para o caso anti-simétrico (note que estamos assumindo que a função de onda é entrelaçada).

**12)** Qual a relação entre a distribuição dos níveis de energia dos elétrons dos átomos da tabela periódica com a propriedade de simetrização da função de onda.

**13)** 5 partículas idênticas não interagentes de spin  $1/2$  estão sujeitas a um potencial de oscilador harmônico simples em 1-D. Qual é a energia do estado fundamental? Qual o resultado para o caso de partículas sem spin.

**14)** Considere duas partículas idênticas caracterizadas pelos estados de partícula única  $\psi_{n_1}(\mathbf{r}_1)$  e  $\psi_{n_2}(\mathbf{r}_2)$ , sendo  $n_1$  e  $n_2$  os índices para caracterizar o conjunto completo de observáveis que caracteriza a partícula. Por que o estado de duas partículas não interagentes precisa ser escrito com

$$\psi_{n_1, n_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c_1 \psi_{n_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_2}(\mathbf{r}_2) + c_2 \psi_{n_1}(\mathbf{r}_2) \psi_{n_2}(\mathbf{r}_1).$$

Quais as possibilidades para  $c_1$  e  $c_2$  (explique).

**15)** Considere duas partículas idênticas caracterizadas pelos estados de partícula única  $\psi_{n_1}(\mathbf{r}_1)$  e  $\psi_{n_2}(\mathbf{r}_2)$ , e energia  $E_{n_1}$  e  $E_{n_2}$ , sendo  $n_1 = 1, 2, 3, \dots$  e  $n_2 = 1, 2, 3, \dots$  os



índices para caracterizar o conjunto completo de observáveis que caracteriza a partícula. Descreva o primeiro estado excitado para o caso de partículas bosônicas e fermiônicas.

**16)** A média de ensemble de  $\hat{A}$  é definida

$$\begin{aligned} [\hat{A}] &\equiv \sum_i w_i \langle u_i | \hat{A} | u_i \rangle \\ &= \sum_i \sum_a w_i |\langle a | u_i \rangle|^2 a, \end{aligned} \quad (11.96)$$

onde  $|a\rangle$  é um auto-estado de  $\hat{A}$ , e  $\langle u_i | \hat{A} | u_i \rangle$  é o valor esperado de  $\hat{A}$  com respeito a  $|u_i\rangle$ . Faça a interpretação do resultado acima.

**17** Considere a matriz densidade, na base que diagonaliza  $\hat{\rho}$ , dada nos dois casos abaixo:

$$\hat{\rho}_r \doteq \frac{1}{N} \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots \\ \vdots & 0 & \vdots & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & 1 \end{pmatrix}_{N \times N} \quad (11.97)$$

e

$$\hat{\rho}_r \doteq \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & 0 \end{pmatrix}_{N \times N}. \quad (11.98)$$

Que tipo de ensemble cada um deles representa e como a partir destes podemos fazer a correlação a a entropia  $S = -k_B - \text{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho})$

**18)** Descreva dois efeitos físicos que são consequência da propriedade de simetrização da função de onda.