23: Perturbações de um nível degenerado

Recomendamos ao leitor, neste ponto, a leitura do **Apêndice Matemático 1**, que se encontra no fim destas notas.

Vimos que o nível E_n do átomo de hidrogênio tem uma degenerescência de ordem n^2. Isto é, existem n^2 estados diferentes do átomo de hidrogênio com energia E_n (se contarmos o spin, serão $2n^2$). Quando se aplica um campo externo ao átomo, pode acontecer de esses estados interagirem de maneira diferente com o campo, e então a degenerescência é quebrada: em lugar de um nível passaremos a ter vários, possivelmente até $2n^2$, se o campo externo for suficientemente complicado. Diz-se, então, que a degenerescência foi removida.

Não podemos aplicar cegamente os resultados obtidos até aqui pelo seguinte motivo: a correção de primeira ordem à função de onda não-perturbada que obtivemos,

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} - \sum_{m \neq n} \frac{V_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \psi_m^{(0)} \tag{528}$$

contém, no caso de níveis degenerados, situações em que $E_m^{(0)} = E_n^{(0)}$, para $n \neq m$, ou seja, na fórmula acima, apareceriam denominadores nulos.

Reobtendo as fórmulas gerais

Para obter as correções correspondentes para níveis degenerados, precisamos de uma adaptação do método anterior a esta nova situação. Para evitar um excesso de índices, vamos reobter as fórmulas básicas sob forma ligeiramente diferente.

Seja $\hat{H}$ o hamiltoniano perturbado, e vamos escrevê-lo em uma série de potências de um parâmetro pequeno, λ, desta forma[10]:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)} + \lambda^2 \hat{H}^{(2)} + \ldots \tag{529}$$

Note-se que, no nosso tratamento anterior, o termo $\hat{H}^{(1)}$ era denotado por $\hat{V}$, e os demais, $\hat{H}^{(2)}$, $\hat{H}^{(3)}$, etc, eram omitidos. Aqui são incluídos mais por razões estéticas do que por real utilidade. É claro que o $\hat{H}^{(0)}$ daqui é o $\hat{H}_0$ do tratamento anterior.

Seja ϕ a função de onda perturbada, que queremos calcular. Será escrita também como uma série de potências em λ:

$$\phi = \phi^{(0)} + \lambda \phi^{(1)} + \lambda^2 \phi^{(2)} + \ldots \tag{530}$$

e também para a energia se escreverá

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \ldots \tag{531}$$

A equação de Schrödinger para as quantidades perturbadas é

$$(\hat{H} - E)\phi = 0 \tag{532}$$

que, pelo uso das expansões acima, se escreve

$$\left\{ \sum_n \lambda^n \left(\hat{H}^{(n)} - E^{(n)} \right) \right\} \left\{ \sum_m \lambda^m \phi^{(m)} \right\} = 0 \tag{533}$$

ou, por extenso,

$$\left\{ \left(\hat{H}^{(0)} - E^{(0)} \right) + \lambda \left(\hat{H}^{(1)} - E^{(1)} \right) + \lambda^2 \left(\hat{H}^{(2)} - E^{(2)} \right) + \ldots \right\} \times$$
$$\left\{ \phi^{(0)} + \lambda \phi^{(1)} + \lambda^2 \phi^{(2)} + \ldots \right\} = 0 \tag{534}$$

Igualando a zero os coeficientes da várias potências de λ, temos

$$\left(\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}\right)\phi^{(0)} = 0 \qquad (535)$$

$$\left(\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}\right)\phi^{(1)} + \left(\hat{H}^{(1)} - E^{(1)}\right)\phi^{(0)} = 0 \qquad (536)$$

$$\left(\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}\right)\phi^{(2)} + \left(\hat{H}^{(1)} - E^{(1)}\right)\phi^{(1)} + \left(\hat{H}^{(2)} - E^{(2)}\right)\phi^{(0)} = 0 \qquad (537)$$

e assim por diante.

Da primeira, tiramos, evidentemente, que

$$\hat{H}^{(0)}\phi^{(0)} = E^{(0)}\phi^{(0)}$$

que é a equação de autovalores do hamiltoniano não-perturbado, por hipótese já completamente resolvida. Na segunda, Eq.(537), multiplicamos à esquerda por $\phi^{(0)*}(q)$ e integramos, obtendo

$$\int dq\phi^{(0)*}(q)\left(\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}\right)\phi^{(1)}(q) + \int dq\phi^{(0)*}(q)\left(\hat{H}^{(1)} - E^{(1)}\right)\phi^{(0)}(q) \qquad (538)$$
$$0$$

Mas, pela hermiticidade de $\hat{H}^{(0)}$, temos

$$\int dq\phi^{(0)*}(q)\left(\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}\right)\phi^{(1)}(q) = \int dq\left[\left(\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}\right)\phi^{(0)}(q)\right]^{*}\phi^{(1)}(q) = \qquad (539)$$
$$0$$

Logo, de (539),

$$\int dq\phi^{(0)*}(q)\left(\hat{H}^{(1)} - E^{(1)}\right)\phi^{(0)}(q) = 0$$

ou

$$E^{(1)} = \langle\hat{H}^{(1)}\rangle\ ,$$

de acordo com o resultado obtido anteriormente.

Quando o nível é degenerado...

Suponhamos que o nível $E^{(0)}$ seja g-vezes degenerado. Isto é, existem g funções $\phi_j^{(0)} \quad , \quad (j = 1, \ldots, g)$ tais que

$$\hat{H}^{(0)}\phi_j^{(0)} = E^{(0)}\phi_j^{(0)} \tag{540}$$

Neste caso, qualquer combinação linear desses $\phi_j^{(0)}$ será também uma função de onda de energia $E^{(0)}$. De fato,

$$\hat{H}^{(0)}\sum_{j=1}^{g} c_j\phi_j^{(0)} = \sum_{j=1}^{g} c_j\hat{H}^{(0)}\phi_j^{(0)} = \sum_{j=1}^{g} c_j E(0)\phi_j^{(0)} = E^{(0)}\sum_{j=1}^{g} c_j\phi_j^{(0)}$$

A idéia do método é esta: procurar as combinações lineares das funções $\phi_j^{(0)}$ que sejam tais que o efeito da perturbação em primeira ordem seja pequeno. À luz da Eq.(529), isto significa que, para compensar os denominadores que se anulam, quando $E_n^{(0)} = E_m^{(0)}$ com $n \neq m$, devemos escolher as combinações lineares das $\phi_j^{(0)}$ que fazem o numerador correspondente também se anular[26]. Suponhamos o problema resolvido, e seja

$$\phi^{(0)} = \sum_{j=1}^{g} c_j\phi_j^{(0)} \tag{541}$$

a combinação linear procurada.

Note-se que supomos as $\phi_j^{(0)}$ normalizadas. Então a $\phi^{(0)}$ da Eq.(542) será normalizada se $\sum_j |c_j|^2 = 1$.

Considere a equação

$$\left[\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}\right]\phi^{(1)} + \left[\hat{H}^{(1)} - E^{(1)}\right]\phi^{(0)} = 0 \tag{542}$$

ou

$$\left[\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}\right]\phi^{(1)} + \left[\hat{H}^{(1)} - E^{(1)}\right]\sum_{j'=1}^{g} c_{j'}\phi_{j'}^{(0)} = 0 \tag{543}$$

Multiplicando à esquerda por $\phi_j^{(0)*}$ e integrando, obtém-se:

$$\int dq\phi_j^{(0)*}(q)\left[\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}\right]\phi^{(1)}(q) + \int dq\phi_j^{(0)*}(q)\left[\hat{H}^{(1)} - E^{(1)}\right]\sum_{j'} c_{j'}\phi_{j'}^{(0)} = 0 \tag{544}$$

O primeiro termo do primeiro membro é zero, usando-se a hermiticidade de $\hat{H}^{(0)}$, como na Eq.(540). Então segue que

$$\sum_{j'}\int dq\phi_j^{(0)}\hat{H}^{(1)}\phi_{j'}^{(0)} - E^{(1)}\sum_{j'}\int dq\phi_j^{(0)*}(q)\phi_{j'}^{(0)}(q) = 0 \tag{545}$$

e, introduzindo o símbolo

$$\hat{H}_{jj'}^{(1)} \equiv \int dq\phi_j^{(0)*}(q)\hat{H}^{(1)}\phi_{j'}^{(0)} \ ,$$

podemos escrever (546) como

$$\sum_{j'} c_{j'}\hat{H}_{jj'}^{(1)} - E^{(1)}c_j = 0 \quad para \ \ j = 1, \ldots, g \tag{546}$$

ou ainda,

$$\sum_{j'=1}^{g}\left(\hat{H}_{jj'}^{(1)} - E^{(1)}\delta_{jj'}\right)c_{j'} = 0 \ \ para \ \ j = 1, \ldots, g \tag{547}$$

Este é um sistema de g equações homogêneas a g incógnitas (os coeficientes c_j), cuja solução *trivial* é $c_j = 0$ para todo j. É claro que esta solução não tem nenhum interesse físico. Para que existam outras soluções, é necessário que

$$—\hat{H}_{jj'}^{(1)} - E^{(1)}\delta_{jj'}| = 0 \tag{548}$$

onde, se A_{ij} é uma matriz, $|A_{ij}|$ é o determinante da matriz.

A equação (549) é denominada, por razões históricas, *equação secular*. Vamos a um exemplo. Para $g=2$, a matriz em questão é

$$\left(\begin{array}{cc} \hat{H}^{(1)}_{11}-E^{(1)} & \hat{H}^{(1)}_{12} \\ \hat{H}^{(1)}_{21} & \hat{H}^{(1)}_{22}-E^{(1)} \end{array}\right) \tag{549}$$

A equação secular então dá:

$$det\left(\begin{array}{cc} \hat{H}^{(1)}_{11}-E^{(1)} & \hat{H}^{(1)}_{12} \\ \hat{H}^{(1)}_{21} & \hat{H}^{(1)}_{22}-E^{(1)} \end{array}\right)=\left(\hat{H}^{(1)}_{11}-E^{(1)}\right)\left(\hat{H}^{(1)}_{22}-E^{(1)}\right)-\hat{H}^{(1)}_{21}\hat{H}^{(1)}_{12}=0 \tag{550}$$

ou

$$E^{(1)2}-\left(\hat{H}^{(1)}_{11}+\hat{H}^{(1)}_{22}\right)E^{(1)}+\left(\hat{H}_{11}\hat{H}^{(1)}_{22}-\hat{H}^{(1)}_{12}\hat{H}^{(1)}_{21}\right)=0\,. \tag{551}$$

Há duas soluções,

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \frac{1}{2}\left(\hat{H}^{(1)}_{11}+\hat{H}^{(1)}_{22}\right)+ \\ &+ \frac{1}{2}\sqrt{\left(\hat{H}^{(1)}_{11}+\hat{H}^{(1)}_{22}\right)^2-4\left(\hat{H}^{(1)}_{11}\hat{H}^{(1)}_{22}-\hat{H}^{(1)}_{12}\hat{H}^{(1)}_{21}\right)} \end{aligned} \tag{552}$$

$$\begin{aligned} E^{(1)\prime} &= \frac{1}{2}\left(\hat{H}^{(1)}_{11}+\hat{H}^{(1)}_{22}\right)+ \\ &- \frac{1}{2}\sqrt{\left(\hat{H}^{(1)}_{11}+\hat{H}^{(1)}_{22}\right)^2-4\left(\hat{H}^{(1)}_{11}\hat{H}^{(1)}_{22}-\hat{H}^{(1)}_{12}\hat{H}^{(1)}_{21}\right)} \end{aligned} \tag{553}$$

Logo, o nível de energia $E^{(0)}$ se desdobra em dois, de energia s $E^{(0)}+E^{(1)}$ e $E^{(0)}+E^{(1)\prime}$.

De uma maneira geral, se a degenerescência for de ordem g, teremos uma equação algébrica de ordem g, com g soluções para $E^{(1)}$. Se forem todas diferentes, o nível se desdobrará em g novos níveis, e a degenerescência será completamente removida.

O efeito Zeeman anômalo

Como aplicação vamos calcular a ação de uma campo magnético fraco sobre o estado fundamental do átomo de hidrogênio. Sabe-se que quando se liga um campo magnético externo, o nível $n = 1$, que corresponde ao estado fundamental, desdobra-se em um par de níveis. A interpretação física é a seguinte: devido ao spin, o elétron comporta-se como um pequeno ímã. A energia de interação de um dipolo magnético de momento de dipolo $\vec{\mu}$ com um campo magnético $\vec{B}$ é

$$E = -\vec{\mu}.\vec{B}$$

e depende, portanto, da orientação relativa dos dois. Como o spin quântico só pode ter duas orientações, correspondentes às componentes z iguais a $\hbar\frac{1}{2}$ ou $-\hbar\frac{1}{2}$, há dois valores possíveis para a energia E, que, *grosso modo*, é adicionada à energia do estado fundamental. Surgem assim os dois níveis. Este fenômeno chama-se efeito Zeeman anômalo.

Esta interpretação superficial é confirmada por uma análise mais cuidadosa, baseada no cálculo perturbativo.

Vimos na equação (456) que o termo de interação do elétron no estado fundamental do átomo de hidrogênio ($l = 0$), é

$$\hat{V} = \hat{H}_{em} = -\frac{e\hbar}{mc}\vec{s}.\vec{B} \tag{554}$$

onde $\vec{s}$ é o operador de spin, cuja representação matricial na base formada pelos estados

$$\chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (555)$$

$$\chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (556)$$

é, por exemplo, para a componente x, $s_x = \frac{1}{2}\sigma_x$, com

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (557)$$

Levando-se em conta o spin, o estado fundamental é degenerado, e, por isso, é preciso utilizar o formalismo desenvolvido especialmente para este caso. Como só o spin interessa neste caso, vamos denotar por $H_{ij}^{em} \equiv V_{ij}$ o elemento de matriz genérico entre autoestados da projeção z do spin. Para dar um exemplo não excessivamente trivial, tomaremos o eixo x ao longo da direção do campo magnético, suposto uniforme e constante no tempo.

O termo de interação é então dado pela matriz

$$V = -\frac{e\hbar}{2mc}\sigma_x B \quad (558)$$

cujos elementos são

$$V_{11} = -\frac{e\hbar}{2mc}\chi_+^\dagger \sigma_x \chi_+ = -\frac{e\hbar}{2mc}(1,0)\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0 \quad (559)$$

$$V_{22} = -\frac{e\hbar}{2mc}(0,1)\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0 \quad (560)$$

$$V_{12} = V_{21}^* = -\frac{e\hbar}{2mc}(1,0)\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -\frac{e\hbar}{2mc} \quad (561)$$

Usando agora as equações (553) e (554), obtemos

$$E^{(1)} = \frac{1}{2}\sqrt{4V_{12}V_{21}} = \frac{e\hbar}{2mc} \tag{562}$$

$$E^{(1)\,\prime} = -\frac{e\hbar}{2mc} \tag{563}$$

Logo, a diferença de energia entre os dois níveis, uma vez removida a degenerescência, é

$$\Delta E = E^{(1)} - E^{(1)\,\prime} = \frac{e\hbar}{mc}B \tag{564}$$

em muito bom acordo com a experiência, para campos magnéticos fracos.

Exercícios

1. No fim desta lista há uma tabela de valores de quantidades como a carga e massa do elétron, velocidade da luz, $\hbar$, etc. Consulte-a para resolver as questões que seguem.

(a)Calcule, em ev (eletronvolts) o potencial de ionização do átomo de hidrogênio, que é a energia necessária para extrair um elétron do estado fundamental.

(b)Calcule, em ev, a diferença de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado do átomo de hidrogênio.

(c) Calcule a razão entre $\frac{e\hbar}{mc}B$ e as quantidades calculadas acima, sendo B o campo magnético da Terra. Isto dará uma idéia do tamanho do efeito Zeeman anômalo (ver *Notas*) em relação a duas energias típicas do átomo de hidrogênio.

2. Considere o poço quadrado infinito que estudamos em detalhe: duas paredes inpenetráveis, paralelas, a uma distância a uma da outra. Calcule o efeito sobre o estado fundamental de uma mola de constante elástica muito pequena que prende a partícula à parede em $x = 0$: correção à energia e à função de onda, até primeira ordem.

3. Mesmo problema, mas, agora, o movimento da partícula no poço é afetado por uma força constante muito fraca, da esquerda para a direita.

4. Qual é a dificuldade em introduzir a “resistência do ar”, isto é, uma força proporciona à velocidade, dessa forma?

5. Efeito Stark no átomo de hidrogênio: uma perturbação dada por um potencial eletrostático

$$V = eFz \ ,$$

onde F é o módulo de campo elétrico, age sobre o átomo. Calcule os novos níveis de energia com $n = 2$. Resposta:

$$-\frac{me^4}{2\hbar^2}\frac{1}{4}$$
$$-\frac{me^4}{2\hbar^2}\frac{1}{4}$$
$$-\frac{me^4}{2\hbar^2}\frac{1}{4} + 3eFa$$
$$-\frac{me^4}{2\hbar^2}\frac{1}{4} - 3eFa$$

Unidades e fatores de conversão

1 erg = 6.2×10^{11} eV

$\hbar$ = $1,05 \times 10^{-27}$ erg.s

c = 3×10^{10} cm/s

m_e = $9,1 \times 10^{-28}$ g

Magneton de Bohr ($\frac{e\hbar}{2mc}$)= $9,3 \times 10^{-21}$ erg/gauss

Campo magnético da Terra $\approx 0,3$ gauss.

6. O próton não é um ponto. Uma representação aceitável para ele é como uma esfera de raio R muito menor do que o raio do átomo. Quando calculamos os estados estacionários do átomo de hidrogênio, supusemos o próton como um ponto. Seja a o raio do átomo. Para $R \leq r \leq a$, a energia potencial do elétron é a mesma, seja o próton um ponto ou uma esfera de raio R. Mas no intervalo $0 \leq r \leq R$, a energia potencial do elétron é diferente. Calcule o efeito da extensão do próton sobre os níveis de energia do átomo de hidrogênio considerando como perturbação a diferença de energia potencial devida à extensão do próton. Mais precisamente:

(a) Mostre que o potencial perturbador é

$$V(r) = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{-3e^2}{2r^3}\left(R^2 - \frac{r^2}{3}\right), & r < R, \\ 0, & r > R \end{array} \right\}$$

(b) Calcule a correção à energia do estado fundamental. De quantos por cento é alterada?

7. Considere um oscilador linear unidimensional de massa m e carga e. Sua energia potencial é escrita como

$$v(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

e a energia irradiada é desprezível. Um campo elétrico fraco, constante no espaço e no tempo, é aplicado na direção x. Mostre que,
(a) Em primeira ordem de perturbação, os níveis de energia não são alterados.
(b) Calcule a correção em segunda ordem para o estado fundamental.
(c) Resolva o problema exatamente, e mostre que a solução exata coincide com (b).
(d) Analise o problema clássico equivalente e compare as soluções exatas para o problema não-perturbado e perturbado.

8.A linha espectral de $\lambda = 1850\mathring{A}$ do mercúrio resulta da transição de um estado excitado para o estado fundamental ${}^1S_0$. Um campo magnético de $0,2T$ divide essa linha em três componentes com uma separação de $0,0032\mathring{A}$ entre linhas vizinhas. O que se pode dizer do estado excitado?

9. *(Dedicado a Douglas Cancherini)* **Correções relativistas aos níveis atômicos.**
A energia de uma partícula relativista livre é dada pela conhecida expressão

$$\mathrm{E}^2 = p^2c^2 + m^2c^4 \qquad (565)$$

A parte desta energia que permanece quando $p = 0$ é dita ``energia de repouso'', e é dada pela famosíssima expressão

$$\mathrm{E{=}mc^2} \qquad (566)$$

A diferença entre as energia s dadas por (566) e (567) é a *energia cinética* da partícula. A eq.(566) pode ser escrita

$$E = \sqrt{p^2c^2 + m^2c^4} \qquad (567)$$

e, na maioria dos casos, o termo que descreve a energia em repouso é muito maior do que o outro. Então podemos proceder assim:

$$\mathrm{E} = \sqrt{m^2c^4\left(1 + \frac{p^2c^2}{m^2c^4}\right)} = mc^2\left(1 + \frac{p^2}{m^2c^2}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (568)$$

que pode ser calculada aproximadamente usando a fórmula do binômio de Newton:

$$(1 + \mathrm{x})^{\alpha} = 1 + \alpha x + \frac{\alpha(\alpha-1)}{2!}x^2 + \ldots \frac{\alpha(\alpha-1)\ldots(\alpha-p+1)}{p!}x^p + \ldots \qquad (569)$$

Usando (570) em (569), temos

$$\mathrm{E{=}mc^2} + \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{8}\frac{p^4}{m^3c^2} + \ldots \qquad (570)$$

Subtraíndo a energia de repouso de (571), temos uma expressão para a energia cinética que já inclui algumas correções relativistas, pois a energia cinética não-relativista é dada por $\frac{p^2}{2m}$.

Calculamos os níveis de energia do átomo de hidrogênio resolvendo a equação de Schrödinger para estados estacionários com o hamiltoniano

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} \tag{571}$$

Para avaliar a importância das correções relativistas, podemos utilizar a teoria das perturbações, considerando como perturbação $\hat{V} = -\frac{1}{8}\frac{p^4}{m^3c^2}$.
(a) Obtenha a Eq.(571).
(b) Calcule a correção à energia do estado fundamental de um átomo hidrogenóide de Z qualquer, e exiba a dependência em Z. Para que valor de Z se teria uma correção de 1%?

Exercício resolvido

1. Considere o poço quadrado infinito usual, com paredes impenetráveis em $x = 0$ e $x = a$. Calcule o efeito sobre a energia de um estado estacionário qualquer de uma mola de constante elástica muito pequena (a energia potencial perturbadora deve ser muito menor do que a separação entre os níveis) que prende a partícula à parede em $x = 0$, em primeira ordem de perturbação.
Solução:os níveis de energia não-perturbados são:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m}k_n^2$$

com

$$k_n = \frac{n\pi}{a}$$

sendo a função de onda correspondente

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x$$

A perturbação é dada por

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

e a separação de níveis é

$$E_n - E_{n-1} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}\left[n^2 - (n-1)^2\right] = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}[2n-1]$$

A condição de validade da teoria da perturbação, mencionada acima, é (mostre!)

$$\omega^2 \ll \frac{\hbar^2\pi^2(2n-1)}{m^2a^4}$$

Note-se que a condição depende do nível. Uma perturbação pequena para os níveis baixos pode não o ser para níveis altos.

A correção à energia é

$$E = \frac{2}{a}\int_0^a \sin^2\frac{n\pi}{a}x \;\; \frac{1}{2}m\omega^2x^2 = \frac{m\omega^2}{a}\int_0^a dx\sin^2\frac{n\pi}{a}x$$

Para n inteiro a integral

$$\int_0^a dx x^2\sin^2\frac{n\pi x}{a} = \frac{a^3}{12n^3\pi^3}\left[2n^3\pi^3 - 3n\pi\right]$$

Obtém-se assim, para a correção,

$$E^{(1)} = \frac{m\omega^2a^2}{2}\left[\frac{1}{3} - \frac{1}{2n^2\pi^2}\right]$$

Exercício resolvido (*Enrico Fermi, 1954*)

Efeito Stark no átomo de hidrogênio: uma perturbação dada por um potencial eletrostático

$$V = eFz$$

onde F, constante, é o módulo do campo elétrico, age sobre o átomo. Calcule os novos níveis de energia com $n = 2$.

Solução: o nível $n = 2$ é degenerado, de ordem 4. As funções de onda correspondentes são: ψ_{211}, ψ_{210}, ψ_{21-1}, ψ_{200}. Vamos denotar os elementos de matriz de V por

$$\langle 211|V|210\rangle = \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \psi^*_{211}(r,\theta,\phi) eFz\psi_{210}(r,\theta,\phi)$$

e assim por diante.

A equação secular é:

$$det \begin{pmatrix} \langle 11|V|11\rangle - E & \langle 11|V|10\rangle & \langle 11|V|1-1\rangle & \langle 11|V|00\rangle \\ \langle 10|V|11\rangle & \langle 10|V|10\rangle - E & \langle 10|V|1-1\rangle & \langle 10|V|00\rangle \\ \langle 1-1|V|11\rangle & \langle 1-1|V|10\rangle & \langle 1-1|V|1-1\rangle - E & \langle 1-1|V|00\rangle \\ \langle 00|V|11\rangle & \langle 00|V|10\rangle & \langle 00|V|1-1\rangle & \langle 00|V|00\rangle - E \end{pmatrix} = 0$$

onde omitimos o índice 2, que é sempre o mesmo. Um elemento de matriz típico é

$$eF\int d^3\vec{r}\psi_{211}(r,\theta,\phi)z\psi_{210}(r,\theta,\phi)$$

Muitas dessas integrais são nulas por causa do seguinte fato: se $f(x,y,z) = -f(-x,-y,-z)$, então

$$\int_{-a}^{a} dx \int_{-b}^{b} dy \int_{-c}^{c} dy f(x,y,z) = 0$$

A troca de $\vec{r}$ por $-\vec{r}$, ou seja, de (x,y,z) por $(-x,-y,-z$) chama-se *inversão espacial*. Em coordenadas esféricas esta transformação é:

$$\begin{aligned} r &\rightarrow r \\ \theta &\rightarrow \pi - \theta \\ \phi &\rightarrow \phi + \pi \end{aligned}$$

Em relação à inversão espacial, os harmônicos esféricos têm a seguinte transformação(vejaaprovaabaixo):

$$Y_{lm}(\theta,\phi) = (-1)^l Y_{lm}(\pi-\theta,\phi+\pi)$$

Em consequência, as seguintes integrais são nulas:

$$\int dq\psi^*_{nlm} z\psi_{nlm} = \int dqz|\psi_{nlm}|^2 = 0$$

pois $|\psi_{nlm}|^2$ é par e z é ímpar, ou seja, o integrando é ímpar, sendo o intervalo de integração p simétrico, pois é o espaço todo. Logo, na equação secular, os elementos de matriz diagonais são todos nulos.

Na realidade, o mesmo fenômeno acontece com os elementos de matriz de z entre estados de mesmo l, por exemplo:

$$\langle 210|V|211\rangle = 0$$

A matriz se simplifica para

$$det\begin{pmatrix} -E & 0 & 0 & \langle 11|V|00\rangle \\ 0 & -E & 0 & \langle 10|V|00\rangle \\ 0 & 0 & -E & \langle 1-1|V|00\rangle \\ \langle 00|V|11\rangle & \langle 00|V|10\rangle & \langle 00|V|1-1\rangle & -E \end{pmatrix} = 0$$

Esta equação dá

$$E^4 - E^2\left\{|V_{11,00}|^2 + |V_{00,10}|^2 + |V_{00,1\ -1}|^2\right\} = 0$$

que tem como soluções $E=0$, $E=0$ e

$$E = \pm\sqrt{|V_{11,00}|^2 + |V_{00,10}|^2 + |V_{00,1\ -1}|^2}$$

Finalmente, notando que $[V, l_z] = 0$, é fácil provar (veja a prova abaixo) que os elementos de matriz de V entre estados de valores distintos de m são nulos. Em consequência,

$$E = \pm |V_{00,10}|$$

Usando as funções de onda

$$\psi_{200} = \frac{1}{\sqrt{32\pi a^3}}\left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{2a}}$$
$$\psi_{210} = \frac{1}{\sqrt{32\pi a^3}}\frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \cos\theta$$

mostre que os demais valores de E são:

$$E = \pm 3eFa$$

A conclusão é que o nível $n = 2$ divide-se em três níveis: um, com a mesma energia anterior, que é ainda degenerado (de ordem 2), outro com energia igual à energia de Bohr adicionada de $3eFa$, e um terceiro, com a energia de Bohr subtraídade $3eFa$.

Prova 1:

Para maior clareza, vamos denotar os harmônicos esféricos assim:

$$Y_{lm}(\theta, \phi) \equiv Y_{lm}(\frac{\vec{r}}{r}) \ ,$$

onde $\frac{\vec{r}}{r}$ é o vetor unitário na direção determinada pelos ângulos θ e ϕ. Então, o que queremos provar é que

$$Y_{lm}(\frac{\vec{r}}{r}) = (-1)^l Y_{lm}(-\frac{\vec{r}}{r})$$

Para o caso em que $l = m$, temos

$$Y_{ll}(\theta, \phi) = K\left(\frac{x + iy}{r}\right)^l$$

e, como $(-x + i(-y))^l = (-1)^l (x + iy)$, segue que

$$Y_{ll}(\frac{\vec{r}}{r}) = (-1)^l Y_{ll}(-\frac{\vec{r}}{r})$$

Para completar a prova, lembre-se de que

$$Y_{lm} = K\,(l_-)^{l-m}\,Y_{ll}$$

Mas

$$l_- = l_x - il_y$$

e todas as componentes l_i são invariantes pela inversão temporal (por exemplo, $l_x = -i\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$ não se altera se os sinais de y e z são invertidos). Logo,

$$Y_{lm}(-\frac{\vec{r}}{r}) = K\,(l_-)^{l-m}\,Y_{ll}(-\frac{\vec{r}}{r}) = (-1)^l K\,(l_-)^{l-m}\,Y_{ll}(\frac{\vec{r}}{r}) = (-1)^l Y_{lm}(\frac{\vec{r}}{r})$$

Prova 2: $[l_z, z] = 0$, logo, $[V, l_z] = 0$. Considere o elemento de matriz $\langle l,m|[V,l_z]l',m'\rangle$, que é obviamente zero, já que o comutador é zero. Então,

$$\begin{aligned} 0 &= \langle l,m|[V,l_z]|l',m'\rangle = \\ &= \sum_{l'',m''}\langle l,m|V|l'',m''\rangle\langle l'',m''|l_z|l',m'\rangle - \sum_{l'',m''}\langle l,m|l_z|l'',m''\rangle\langle l'',m''|V|l',m'\rangle \\ &= m'\langle l,m|V|l',m'\rangle - m\langle l,m|V|l',m'\rangle = 0 \end{aligned}$$

Logo,

$$(m'-m)\,\langle l,m|V|l',m'\rangle = 0$$

Daqui se vê que, se $m \neq m'$, $\langle l,m|V|l',m'\rangle = 0$, como se queria demonstrar.

Sem usar a notação de Dirac, a prova seria assim:

$$
\begin{aligned}
0 &= \int dq Y^*_{l',m'}[V, l_z] Y_{lm} \\
&= \int dq Y^*_{l',m'} V l_z Y_{lm} - \int dq Y^*_{l',m'} l_z V Y_{lm} \\
&= m \int dq Y^*_{l',m'} V Y_{lm} - \int dq \left(l_z Y_{l',m'}\right)^* V Y_{lm} \\
&= m \int dq Y^*_{l',m'} V Y_{lm} - m' \int dq Y^*_{l',m'} V Y_{lm} \\
&= (m - m') \int dq Y^*_{l',m'} V Y_{lm}
\end{aligned}
$$

Prova simulada

1. **Efeito Stark do estado fundamental do átomo de hidrogênio**
   O elétron do átomo de hidrogênio acha-se sob a ação de um campo elétrico externo que lhe confere uma energia potencial eFz.
   (a) Mostre que o efeito Stark para o nível $n = 1$ é, em primeira ordem de perturbação, nulo.
   (b) Calcule a contribuição de segunda ordem, levando o cálculo até onde puder.
   (c) A partir de $Y_{ll}(\theta, \phi) = K\left(\frac{x+iy}{r}\right)^l$, calcule $Y_{21}(\theta, \phi)$, determinando também a constante de normalização.

2. **O átomo dos pobres**
   Um elétron está preso dentro de uma esfera ôca de paredes impenetráveis, de raio a. Não há outras forças agindo sobre ele.
   (a) Existem estados estacionários esfericamente simétricos?
   (b) Determine os autovalores da energia desses estados.
   (c) Determine a função de onda do estado esfericamente simétrico de menor energia .
   (d) Existem estados estacionários desse elétron que não sejam esfericamente simétricos?

3. **Oscilador preso a uma parede**
   Uma partícula de massa m possui a energia potencial

$$
V(x) = \begin{cases} \frac{1}{2}kx^2 & x > 0 \\ \infty & x \leq 0 \end{cases}
$$

(a) Escreva o hamiltoniano para este sistema. e determine as autofunções $\psi_n(x)$ e autovalores E_n. (b) Calcule o valor esperado $\langle x \rangle$ para o estado fundamental deste sistema e compare com o valor da mesma quantidade para o oscilador verdadeiro. Comente a diferença. (c) Mesma coisa para $\langle p \rangle$.

4. Um sistema físico tem, num certo instante, uma função de onda cuja única dependência em ϕ (quando expressa em coordenadas esféricas) é dada por um fator

$$\Phi_m(\phi) = \sqrt{\frac{4}{3\pi}}\ \cos^2\phi$$

(a) Quais os possíveis valores para uma medida de $\hat{l}_z$?

(b) Qual o valor médio $\langle l_z \rangle$?

Soluções de alguns problemas

Átomo dos pobres

O laplaceano em coordenadas esféricas pode ser escrito:

$$\vec{\nabla}^2\psi = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) - \frac{\hat{\vec{l}}^2}{r^2}\psi \tag{572}$$

onde $\hat{\vec{l}}^2$ é o operador de momento angular total.

A equação de Schrödinger para estados estacionários do sistema descrito é, então,

$$-\frac{\hbar^2}{2m\left\{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)-\frac{\hat{\vec{l}}^2}{r^2}\psi\right\}=E\psi} \tag{573}$$

Procuremos soluções da forma

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y_{lm}(\theta,\phi) \tag{574}$$

Inserindo esta expressão em (574), temos, visto que

$$\hat{\vec{l}}^{2} Y_{lm} = l(l+1)Y_{lm} \quad ,$$

$$-\hbar^2 \frac{}{2m\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}R(r)=ER(r)} \tag{575}$$

Introduzindo a função $u(r)$ tal $u(0)=0$ e

$$R(r) = \frac{u(r)}{r}$$

a equação (576) dá, para $u(r)$, a equação

$$\mathrm{d}^2u(r)\frac{}{dr^2-\frac{l(l+1)}{r^2}u(r)=-\frac{2m}{\hbar^2}Eu(r)} \tag{576}$$

Para maior clareza, vamos apender o índice l às soluções desta equação. Então, reescrevemos:

$$\mathrm{d}^2u_l(r)\frac{}{dr^2-\frac{l(l+1)}{r^2}u_l(r)=-\frac{2m}{\hbar^2}E_l u_l(r)} \tag{577}$$

Os ítens (a) e (b) podem ser respondidos imediatamente. Como as soluções são da forma $\frac{u_l(r)}{r}Y_{lm}(\theta,\phi)$, as eventuais soluções de simetria esférica têm de corresponder a $l=0$, já que o único harmônico esférico com esta simetria é o Y_{00}. A equação relevante é, então, (577) com $l=0$, ou seja,

$$\mathrm{d}^2 u_0(r)\,\overline{_{dr^2=-k_0^2 u_0(r)}} \tag{578}$$

onde pusemos

$$\mathrm{k}_0^2 \equiv \frac{2m}{\hbar^2} E_0 \tag{579}$$

A eq.(580) tem a solução geral

$$\mathrm{u}_0(r) = A\cos k_0 r + B\sin k_0 r \tag{580}$$

mas, como $u(0) = 0$, devemos tomar $A = 0$. Logo,

$$\mathrm{u}_0(r) = B\sin k_0 r \tag{581}$$

Além disso, o átomo dos pobres tem raio a, e então a condição adicional $u_0(a) = 0$ deve ser imposta. Com isto, obtemos

$$\mathrm{B}\sin k_0 a = 0 \tag{582}$$

cuja solução mais geral é

$$\mathrm{k}_{n0} a = n\pi \tag{583}$$

onde n é um inteiro. Resolvemos, de novo para maior clareza, apender um novo índice, n, às soluções. Temos, então, muitas soluções esfericamente simétricas, caracterizadas por

$$\begin{aligned} u_{n0}(r) &= B\sin k_{n0} r \\ \psi_{n0}(r) &= \frac{B\sin k_{n0} r}{r} Y_{00}(\theta,\phi) \end{aligned} \tag{584}$$

sendo as energia s dadas por

$$\mathrm{E}_{n0} = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{n^2\pi^2}{a^2} \tag{585}$$

Evidentemente a solução esfericamente simétrica de menor energia é dada por $\psi_{1,0}(r)$.

As demais questões sobre o átomo dos pobres podem ser resolvidas sem dificuldade pelo leitor. As soluções sem simetria esférica satisfazem a equação

$$\frac{d^2u_l}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2}u_l(r) = -k^2u_l(r) \tag{586}$$

Reescrevendo em termos da função $R_l(r) \equiv \frac{u_l(r)}{r}$, temos

$$\frac{d^2R_l}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR_l}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2}R_l = -k^2R_l \tag{587}$$

As funções de Bessel esféricas são soluções da equação diferencial

$$\frac{d^2j_l(r)}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dj_l(r)}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2}j_l(r) = -j_l(r) \tag{588}$$

de onde se deduz sem dificuldade que

$$R_l(r) = j_l(kr) \tag{589}$$

Logo, as soluções sem simetria esférica têm a forma

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = Aj_l(kr)Y_{lm}(\theta,\phi) \tag{590}$$

A condição de contorno é

$$\mathrm{j}_l(ka) = 0 \ , \tag{591}$$

que é satisfeita por certos valores de k, denotados por k_n, para os quais (592) é satisfeita. Matematicamente, trata-se então de fazer com que a quantidade ka coincida com os *zeros* da função de Bessel esférica j_l, que são encontrados em tabelas. Sejam $z_1 < z_2 < \ldots < z_n \ldots$ números tais que

$$j_l(z_i) = 0$$

Então teremos

$$k_{il} = \frac{z_i}{a} \tag{592}$$

sendo a energia deste estado estacionário dada por

$$E_{il} = \frac{\hbar^2}{2m} k_{il}^2 \tag{593}$$

Mais exercícios resolvidos

Calcular as correções relativistas aos níveis de energia como correções perturbativas. (Exercício 9, Seção 20.4 das notas de aula).

Solução: o hamiltoniano não-perturbado é

$$\hat{H}_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}$$

enquanto que o perturbado é, como vimos em aula,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} = \hat{H}_0 - \frac{1}{8}\frac{p^4}{m^3c^2}$$

A correção à energia em primeira ordem é, então,

$$E^{(1)} = \int dq \psi^*_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi)\left(-\frac{1}{8}\frac{p^4}{m^3c^2}\right)\psi_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi)$$

Mas

$$p^4\psi = p^2p^2\psi = \hbar^4\vec{\nabla}^2\vec{\nabla}^2\psi$$

e $\vec{\nabla}^2$ é um operador hermiteano (por que?). Então,

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= -\frac{\hbar^4}{8m^3c^2}\int dq\psi^*_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi)\vec{\nabla}^2\vec{\nabla}^2\psi_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi) \\ &= -\frac{\hbar^4}{8m^3c^2}\int dq\left(\vec{\nabla}^2\psi_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi)\right)^*\vec{\nabla}^2\psi_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi) \\ &= -\frac{\hbar^4}{8m^3c^2}\int dq|\vec{\nabla}^2\psi_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi)|^2 \end{aligned}$$

A equação de Schrödinger é

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\psi_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi) - \frac{Ze^2}{r}\psi_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi) = E_{n_1}\psi_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi)$$

logo,

$$\vec{\nabla}^2\psi_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi) = -\frac{2mZe^2}{\hbar^2 r}\psi_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi) - \frac{2m}{\hbar^2}E_{n_1}\psi_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi)$$

Logo,

$$|\vec{\nabla}^2\psi_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi)|^2 =$$

$$= \left(\frac{2mZe^2}{\hbar^2 r} + \frac{2m}{\hbar^2}E_{n_1}\right)\psi^*_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi)\left(\frac{2mZe^2}{\hbar^2 r} + \frac{2m}{\hbar^2}E_{n_1}\right)\psi_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi)$$

$$= \frac{4m^2Z^2e^4}{\hbar^4 r^2}|\psi_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi)|^2 + \frac{8m^2Ze^2E_{n_1}}{\hbar^4 r}|\psi_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi)|^2 + \frac{4m^2}{\hbar^4}E^2_{n_1}|\psi_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi)|^2$$

Para a correção da energia temos, então,

$$E^{(1)} = -\frac{Z^2e^4}{2mc^2}\int dq\frac{1}{r^2}|\psi|^2 - \frac{Ze^2E_{n_1}}{mc^2}\int dq\frac{1}{r}|\psi|^2 - \frac{E_{n_1}^2}{2mc^2}\int dq|\psi|^2$$

ou,

$$E^{(1)} = -\frac{Z^2e^4}{2mc^2}\langle\frac{1}{r^2}\rangle - \frac{Ze^2}{mc^2}E_{n_1}^2\langle\frac{1}{r}\rangle - \frac{E_{n_1}}{2mc^2}$$

Para uma análise qualitativa, podemos por:

$$E^{(1)} = -\frac{Z^2e^4}{2mc^2}\frac{1}{a_0^2} - \frac{Ze^2}{mc^2}E_{n_1}\frac{1}{a_0} - \frac{E_{n_1}}{2mc^2}$$

Verifique cuidadosamente esses cálculos (foram feitos às pressas). Em particular, verifique a validade de

$$\begin{aligned}\langle r\rangle &= a_0\\ \langle\frac{1}{r}\rangle &= \frac{1}{a_0}\\ \langle\frac{1}{r^2}\rangle &= \frac{1}{a_0^2}\end{aligned}$$

Determine explicitamente a dependência total em Z (há uma escondida em a_0 ?).

Justifique o *folklore* que diz: correções relativistas são importantes para núcleos pesados, em suas órbitas internas.

Como não há órbitas, que história é essa de “órbitas internas”'?