

Teoria de Perturbação: o ket “perturbado”

A partir de $|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0} (\lambda V - \Delta_n)|n\rangle$, obteremos agora o

ket “perturbado”. Para isso insira:

$$\begin{cases} |n\rangle \equiv |n^{(0)}\rangle + \lambda|n^{(1)}\rangle + \lambda^2|n^{(2)}\rangle + \dots \\ \Delta_n \equiv \lambda\Delta_n^{(1)} + \lambda^2\Delta_n^{(2)} + \dots \end{cases}$$

e resultados da aula anterior:

$$\begin{cases} \mathcal{O}(\lambda^1) \Rightarrow \Delta_n^{(1)} = \langle n^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle \\ \mathcal{O}(\lambda^2) \Rightarrow \Delta_n^{(2)} = \langle n^{(0)}|V|n^{(1)}\rangle \\ \mathcal{O}(\lambda^3) \Rightarrow \Delta_n^{(3)} = \langle n^{(0)}|V|n^{(2)}\rangle \\ \vdots \\ \mathcal{O}(\lambda^N) \Rightarrow \Delta_n^{(N)} = \langle n^{(0)}|V|n^{(N-1)}\rangle \end{cases}$$

na equação do retângulo e iguale coeficientes de mesma ordem em λ . Isto é:

$$|n^{(0)}\rangle + \lambda|n^{(1)}\rangle + \lambda^2|n^{(2)}\rangle + \dots = |n^{(0)}\rangle + \frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0} (\lambda V - \lambda\Delta_n^{(1)} - \lambda^2\Delta_n^{(2)} + \dots)(|n^{(0)}\rangle + \lambda|n^{(1)}\rangle + \lambda^2|n^{(2)}\rangle + \dots)$$

Teoria de Perturbação: o ket “perturbado”

- Em $\mathcal{O}(\lambda^0) \Rightarrow |n^{(0)}\rangle = |n^{(0)}\rangle$
- Em $\mathcal{O}(\lambda^1) \Rightarrow |n^{(1)}\rangle = \frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0} V |n^{(0)}\rangle + \underbrace{\frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0} \Delta_n^{(1)} |n^{(0)}\rangle}_0$, pois $\phi_n |n^{(0)}\rangle = 0$

\therefore em $\lambda^1 \Rightarrow |n^{(1)}\rangle = \frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0} V |n^{(0)}\rangle$. Esse resultado pode ser usado

para obter: $\Delta_n^{(2)} = \langle n^{(0)} | V |n^{(1)}\rangle = \langle n^{(0)} | V \frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0} V |n^{(0)}\rangle$

- Em $\mathcal{O}(\lambda^2) \Rightarrow |n^{(2)}\rangle = \frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0} (V - \Delta_n^{(1)}) |n^{(1)}\rangle - \underbrace{\frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0} \Delta_n^{(2)} |n^{(0)}\rangle}_0$, pois $\phi_n |n^{(0)}\rangle = 0$

Assim, temos $|n^{(2)}\rangle = \frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0} V \frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0} V |n^{(0)}\rangle +$
 $-\frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0} \underbrace{\langle n^{(0)} | V |n^{(0)}\rangle}_{\Delta_n^{(1)}} \frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0} V |n^{(0)}\rangle$

Teoria de Perturbação: Caso não-Degenerado (resumindo)

Usando os resultados anteriores em

$$\begin{cases} \Delta_n = \lambda\Delta_n^{(1)} + \lambda^2\Delta_n^{(2)} + \dots \\ |n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda|n^{(1)}\rangle + \lambda^2|n^{(2)}\rangle + \dots \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \Delta_n &= E_n - E_n^{(0)} = \lambda\Delta_n^{(1)} + \lambda^2\Delta_n^{(2)} + \dots \\ &= \lambda \underbrace{\langle n^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle}_{V_{nn}} + \lambda^2 \sum_{k \neq n} \langle n^{(0)}|V \frac{1}{E_n^{(0)} - H_0} |k^{(0)}\rangle \underbrace{\langle k^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle}_{V_{kn}} \\ &= \lambda V_{nn} + \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{V_{nk}V_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \dots = \lambda V_{nn} + \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{|V_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \dots \end{aligned}$$

Note que para o sistema de dois níveis, obtivemos a expressão aproximada

$$E_1 = E_1^{(0)} + \lambda^2 \frac{|V_{12}|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}}, \text{ em acordo com a expressão acima, obtida}$$

por teoria de perturbação. Não esqueça que para comparar com dados experimentais ou valores exatos é preciso fazer $\lambda = 1$.

Teoria de Perturbação: Caso não-Degenerado (resumindo)

O ket $|n\rangle$, autoket aproximado de $(H_0 + \lambda V)|n\rangle = E_n|n\rangle$, fica:

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda|n^{(1)}\rangle + \lambda^2|n^{(2)}\rangle + \dots = |n^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} \frac{|k^{(0)}\rangle \langle k^{(0)}|}{E_n - E_k^{(0)}} |V|n^{(0)}\rangle + \\ + \lambda^2 \left(\sum_{\substack{k \neq n \\ \ell \neq n}} \frac{|k^{(0)}\rangle \langle k^{(0)}|}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} V \frac{|\ell^{(0)}\rangle \langle \ell^{(0)}|}{E_n^{(0)} - E_\ell^{(0)}} V |n^{(0)}\rangle - \left(\frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0} \right)^2 V_{nn} V |n^{(0)}\rangle \right) =$$

e assim, temos, hierarquicamente em λ :

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} \frac{V_{kn}}{E_n - E_k^{(0)}} |k^{(0)}\rangle + \\ + \lambda^2 \left(\sum_{\substack{k \neq n \\ \ell \neq n}} |k^{(0)}\rangle \frac{V_{kl} V_{\ell n}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})(E_n^{(0)} - E_\ell^{(0)})} - \sum_{k \neq n} |k^{(0)}\rangle \frac{V_{nn} V_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2} \right) + \dots$$

onde usamos que $\phi_n^2 = \phi_n$.

Note que a partir do termo de primeira ordem o ket $|n\rangle$ deixa de ser igual à $|n^{(0)}\rangle$ e passa a incluir uma combinação dos outros autokets $|k^{(0)}\rangle$ de H_0 , com $k \neq n$. O potencial V controla a mistura dos kets.

Teoria de Perturbação: Caso não-Degenerado (observações)

- A teoria de perturbação deve ser aplicada sobre um determinado autoestado $|n^{(0)}\rangle$ e correspondente autoenergia da Hamiltoniana não perturbada. Ou seja, a teoria permite estudar o efeito de V adicionado à H_0 sobre um autoestado (e autoenergia) de H_0 .
- Para obter a mudança da energia em primeira ordem, é suficiente calcular o valor médio do potencial $\langle n^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle$, com respeito ao ket não-perturbado, $|n^{(0)}\rangle$, autoket de H_0 .
- O efeito de segunda ordem em energia sobre estados próximos é de repeli-los.

Isto porque $\Delta_{n_1}^{(2)} = -\Delta_{n_2}^{(2)}$ pois $\Delta_{n_1} = \lambda V_{n_1 n_1} + \lambda^2 \frac{|V_{n_1 n_2}|^2}{E_{n_1} - E_{n_2}}$ Para ver isso,

suponha que só existam os dois - isso vale, pois se são próximos o denominador diminui, a fração aumenta e as outras contribuições ficam desprezíveis.

- O efeito de segunda ordem em energia sobre o estado fundamental é sempre de diminuir ainda mais a energia. Para ver isso, lembre que $E_n - E_k < 0$, se $E_n < E_k, \forall k$ (esta é a definição de estado fundamental) e avalie seu efeito na

contribuição de segunda ordem $\lambda^2 \frac{|V_{nk}|^2}{E_n - E_k}$.

Teoria de Perturbação: Renormalização dos kets

Lembre que tomamos $\langle n^{(0)} | n \rangle = 1$. Agora queremos $|n\rangle_N$, respeitando as

$$\text{condições} \begin{cases} |n\rangle_N \propto |n\rangle \\ {}_N\langle n | n \rangle_N = 1 \end{cases} \Rightarrow \text{Para tanto, defina } Z_n \text{ tal que } |n\rangle_N = Z_n^{1/2} |n\rangle.$$

Exija que ${}_N\langle n | n \rangle_N = 1$. Considerando que $\langle n^{(0)} | n \rangle = 1$, obtemos que

$Z_n^{1/2} = \langle n^{(0)} | n \rangle_N$. Se $|n\rangle_N$ está normalizado, qual o significado físico de Z_n ?

Que tal: a probabilidade do estado perturbado ser encontrado no autoestado de energia não-perturbado correspondente.

Cálculo de Z_n

${}_N\langle n | n \rangle_N = Z_n \langle n | n \rangle = 1 \therefore Z_n^{-1} = \langle n | n \rangle$. Use que $|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle$

e obtenha $Z_n^{-1} = (\langle n^{(0)} | + \lambda \langle n^{(1)} | + \lambda^2 \langle n^{(2)} |) (|n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle)$

Use que $\langle n^{(0)} | n^{(1)} \rangle = \langle n^{(0)} | n^{(2)} \rangle = 0$ (lembre que ϕ_n aparece em ambos os kets, $|n^{(1)}\rangle$ e $|n^{(2)}\rangle$), para obter

$$Z_n^{-1} = \langle n^{(0)} | n^{(0)} \rangle + \lambda^2 \langle n^{(1)} | n^{(1)} \rangle + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

Teoria de Perturbação: Renormalização dos kets

Como $|n^{(1)}\rangle = \frac{\phi_n}{E_n - H_0} V |n^{(0)}\rangle$, temos até segunda ordem:

$$Z_n^{-1} = \underbrace{\langle n^{(0)} | n^{(0)} \rangle}_1 + \lambda^2 \underbrace{\langle n^{(1)} | n^{(1)} \rangle}_{\langle n^{(0)} | V \frac{\phi_n^2}{(E_n - H_0)^2} V | n^{(0)} \rangle} + \mathcal{O}(\lambda^3) = 1 + \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{|V_{kn}|^2}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2} + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

Se $\frac{1}{1+x} \approx 1 - x \Rightarrow$ podemos escrever $Z_n = 1 - \lambda^2 \underbrace{\sum_{k \neq n} \frac{|V_{kn}|^2}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2}}$

Probabilidade de haver vazamento do estado $|n^{(0)}\rangle$ para \forall outro

Note também que como

$$E_n - E_n^{(0)} = \lambda V_{nn} + \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{|V_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

é possível escrever $\frac{\partial E_n}{\partial E_n^{(0)}} = 1 - \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{|V_{kn}|^2}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2} = Z_n$

Este resultado também vale para ordens superiores de teoria de perturbação.

Teoria de Perturbação: Alguns exemplos

Oscilador harmônico Simples

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \text{ perturbado por } V = \epsilon \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

$\epsilon \ll 1$, adimensional

H tem solução exata. Basta redefinir $\omega'^2 = \omega^2(1 + \epsilon) \Rightarrow \omega' = \omega\sqrt{1 + \epsilon}$.

O exemplo é legal, pois permite comparar a solução exata com a solução aproximada. Um bom começo é obter o novo estado fundamental $|0\rangle$ e o deslocamento de energia Δ_0 .

Por teoria de perturbação, temos:

$$\begin{cases} |0\rangle = |0^{(0)}\rangle + \sum_{k \neq 0} |k^{(0)}\rangle \frac{V_{k0}}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}} + \dots \\ \Delta_0 = V_{00} + \sum_{k \neq 0} \frac{|V_{k0}|^2}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}} + \dots \end{cases}$$

Os termos relevantes são

$$\begin{cases} V_{00} = \epsilon \frac{m\omega^2}{2} \langle 0^{(0)} | x^2 | 0^{(0)} \rangle \\ V_{20} = \epsilon \frac{m\omega^2}{2} \langle 2^{(0)} | x^2 | 0^{(0)} \rangle \end{cases}$$

Lembre que

$$\begin{cases} x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a + a^\dagger) \\ x^2 = \frac{\hbar}{2m\omega} (a^2 + a^{\dagger 2} + a^\dagger a + a a^\dagger) \end{cases} \quad \text{e} \quad \begin{cases} a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \\ a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \end{cases}$$

Conclua que: $V_{00} = \epsilon \frac{\hbar\omega}{4}$; $V_{20} = \epsilon \frac{\hbar\omega}{2\sqrt{2}}$; e que $V_{k0} = 0$ p/ $k \neq 0$ e 2.

Teoria de Perturbação: Oscilador Harmônico Simples

$$\text{Oscilador não-perturbado} \begin{cases} \bullet \text{ espectro: } E_n^{(0)} = (n + 1/2)\hbar\omega \\ \bullet \therefore E_0^{(0)} = 1/2\hbar\omega \text{ e } E_2^{(0)} = (2 + 1/2)\hbar\omega \\ \bullet \text{ quantidade útil: } E_0^{(0)} - E_2^{(0)} = -2\hbar\omega \end{cases}$$

Do slide anterior, obtemos:

$$|0\rangle = |0^{(0)}\rangle + |2^{(0)}\rangle \frac{\epsilon\hbar\omega}{2\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{-2\hbar\omega} + \mathcal{O}(\epsilon^2) = |0^{(0)}\rangle - \frac{\epsilon}{4\sqrt{2}}|2^{(0)}\rangle + \mathcal{O}(\epsilon^2)$$

$$\text{e } \Delta_0 = E_0 - E_0^{(0)} = \frac{\epsilon\hbar\omega}{4} + \left(\frac{\epsilon\hbar\omega}{2\sqrt{2}}\right)^2 \cdot \frac{1}{-2\hbar\omega} = \frac{\epsilon\hbar\omega}{4} - \frac{\epsilon^2}{16}\hbar\omega$$

Ou seja $\Delta_0 = \hbar\omega\left(\frac{\epsilon}{4} - \frac{\epsilon^2}{16} + \mathcal{O}(\epsilon^3)\right)$. Compare com a solução exata

no limite de $\epsilon \ll 1$, isto é $\frac{\hbar\omega}{2}\sqrt{1+\epsilon} \approx \frac{\hbar\omega}{2}\left(1 + \frac{\epsilon}{2} - \frac{\epsilon^2}{8} + \dots\right)$.

Observe a ausência de $|1^0\rangle$ no novo $|0\rangle$. Porque? A nova Hamiltoniana comuta com o operador paridade e exige soluções com paridade bem definida. Na representação das coordenadas $\langle x|1^0\rangle$ é ímpar, e $\langle x|0\rangle$ é par.

Teoria de Perturbação: Oscilador Harmônico Simples

As funções de onda do Oscilador não-perturbado que compõe $\langle x|0\rangle$ são

$$\text{dadas por } \begin{cases} \langle x|0^{(0)}\rangle = \frac{1}{\pi^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{x_0}} e^{-x^2/2x_0^2} \\ \langle x|2^{(0)}\rangle = \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{1}{\pi^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{x_0}} e^{-x^2/2x_0^2} [-2 + 4\left(\frac{x}{x_0}\right)^2] \end{cases} \quad \text{onde, } x_0 \equiv \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$$

Para obter a solução exata do estado fundamental da Hamiltoniana perturbada,

basta trocar x_0 por $\frac{x_0}{(1+\epsilon)^{1/4}}$ em $\langle x|0^{(0)}\rangle$, $\langle x|0\rangle = \frac{1}{\pi^{1/4}} \frac{(1+\epsilon)^{1/8}}{\sqrt{x_0}} e^{[-\frac{x^2}{2x_0^2}(1+\epsilon)^{1/2}]}$

Para obter o resultado da teoria de Perturbação para $\langle x|0\rangle$ basta expandir a fórmula acima na série de Taylor, isto é: $f(\epsilon) = f(0) + f'(0)\epsilon$. Ou seja:

$$\begin{aligned} \langle x|0\rangle &= \frac{1}{\pi^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{x_0}} e^{-x^2/2x_0^2} + \epsilon \left\{ \frac{1}{\pi^{1/4}} \frac{1}{8} \frac{(1+\epsilon)^{-7/8}}{\sqrt{x_0}} e^{[-\frac{x^2}{2x_0^2}(1+\epsilon)^{1/2}] + \frac{1}{\pi^{1/4}} \frac{(1+\epsilon)^{1/8}}{\sqrt{x_0}} \times \right. \\ &\times e^{[-\frac{x^2}{2x_0^2}(1+\epsilon)^{1/2}]} \cdot \left. - \frac{x^2}{2x_0^2} \frac{(1+\epsilon)^{-1/2}}{2} \right\} |_{\epsilon=0} = \underbrace{\langle x|0^{(0)}\rangle}_{\text{detalhes para casa}} - \frac{\epsilon}{4\sqrt{2}} \langle x|2^{(0)}\rangle \end{aligned}$$

Teoria de Perturbação: Alguns exemplos

Efeito Stark Quadrático

Átomo de hidrogênio sujeito à campo elétrico uniforme na direção \mathbf{z} ,

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r} \text{ perturbado por } V = -e|\mathbf{E}|z \begin{cases} \mathbf{E} = |\mathbf{E}|\hat{\mathbf{z}} \\ \mathbf{F} = e\mathbf{E} \\ \mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\nabla V \end{cases}$$

$$\text{Conhecemos a solução de } H_0|n, \ell, m\rangle = E_n|n, \ell, m\rangle \begin{cases} E_n = -\frac{e^2}{2a_0 n^2} \\ 0 \leq \ell \leq n-1 \\ -\ell \leq m \leq \ell \end{cases}$$

Spin é irrelevante neste problema: ignore-o, pois assim alguns estados ficam não-degenerados (até agora desenvolvemos a teoria de perturbação apenas

para estados não-degenerados), ex.: $\begin{cases} n = 1 \rightarrow 1s \text{ não-degenerado} \\ n = 2 \rightarrow 2s \text{ e } 2p \text{ degenerado (+tarde)} \\ \text{etc.} \end{cases}$

Consideraremos $n = 1$ para calcular o deslocamento de energia em 2a. ordem

$$\text{Para isso suponha } \begin{cases} k = (n = 1, \ell = 0, m = 0) \\ e \\ j = (n, \ell, m) \end{cases} \Rightarrow \Delta_k = V_{kk} + \sum_{j \neq k} \frac{|V_{jk}|^2}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}}$$

Teoria de Perturbação: Efeito Stark Quadrático

Δ_k pode ser re-escrito por: $\Delta_k = -e|\mathbf{E}|Z_{kk} + e^2|\mathbf{E}|^2 \sum_{j \neq k} \frac{|Z_{jk}|^2}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}}$ onde

$Z_{jk} = \langle n, \ell, m | z | j, 0, 0 \rangle$. Releia o capítulo 4 (sobre simetrias) para melhor compreender as seguintes propriedades de Z_{jk} . Lembre que z é um tensor esférico $T_{q=0}^{(1)}$. Aplique o teorema de Wigner-Eckart e considerações de

Ver aula 25 de FI001

paridade para obter $\begin{cases} Z_{kk} = \langle 1s | z | 1s \rangle = \langle 1, 0, 0 | z | 1, 0, 0 \rangle = 0 \\ \langle n', \ell' m' | z | n, \ell m \rangle = 0 \text{ a menos que } \begin{cases} \ell' = \ell + 1 \\ m' = m \end{cases} \end{cases}$

Uma outra maneira de entender a propriedade $m' = m$ é perceber que $[V, L_z] = 0$ (simetria cilíndrica). Ou seja, a adição de V em H_0 quebra a simetria esférica original, mas mantém a cilíndrica. Com isso, autoket de H precisa ser autoket de L_z . Z_{kk} igual à zero sai direto por considerações de paridade (integrando ímpar). Assim, o primeiro termo a contribuir é o de segunda ordem (daí o termo quadrático do efeito Stark) e como k tem $m = 0$, só j' s com $m = 0$ contribuem na soma acima.

Podemos agora estimar a polarizabilidade, α , de um átomo: $\Delta = -\frac{1}{2}\alpha|\mathbf{E}|^2$

Teoria de Perturbação: Polarizabilidade do Hidrogênio

Assim, do slide anterior, temos $\alpha = -2e^2 \sum_{j \neq k} \frac{|Z_{jk}|^2}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}}$, onde j deve ser

somado sobre o espectro discreto e contínuo do átomo de Hidrogênio e

$Z_{jk} = \langle j^{(0)} | z | \underbrace{1, 0, 0}_k \rangle$ e $E_k^{(0)}$ é a energia do estado fundamental 1s. Como

realizar a soma? Podemos estimá-la. Suponha $\frac{1}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}} = \text{constante} \forall j$

Se fizermos a *constante* = $\frac{1}{E_k^{(0)} - E_{j_0}^{(0)}} \Rightarrow \alpha = -2e^2 \frac{1}{E_k^{(0)} - E_{j_0}^{(0)}} \sum_{j \neq k} |Z_{jk}|^2 =$

Assim $\alpha = -2e^2 \frac{1}{E_k^{(0)} - E_{j_0}^{(0)}} \sum_{j \neq k} |\langle j^{(0)} | z | 1, 0, 0 \rangle|^2$ que pode ser reescrito por

$\alpha = -2e^2 \frac{1}{E_k^{(0)} - E_{j_0}^{(0)}} \sum_{j \neq k} \langle 1, 0, 0 | z | j^{(0)} \rangle \langle j^{(0)} | z | 1, 0, 0 \rangle \Rightarrow$ use $Z_{kk} = 0$ e

complete a soma em j para obter $\alpha = -2e^2 \frac{1}{E_k^{(0)} - E_{j_0}^{(0)}} \langle 1, 0, 0 | z^2 | 1, 0, 0 \rangle$

Teoria de Perturbação: Efeito Stark Quadrático

A expressão de α pode ser re-escrita da seguinte forma:

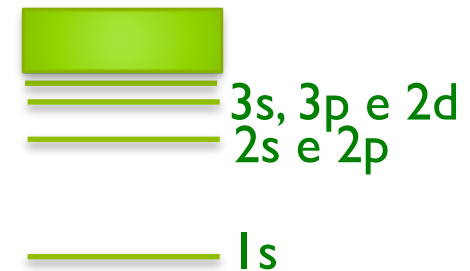
$$\alpha = 2e^2 \frac{1}{E_{j_0}^{(0)} - E_k^{(0)}} \langle 1, 0, 0 | z^2 | 1, 0, 0 \rangle \text{ onde } E_{j_0}^{(0)} - E_k^{(0)} > 0 \text{ (energia de excitação)}$$

Como exercício, mostre que

$$\langle 1, 0, 0 | z^2 | 1, 0, 0 \rangle = \langle 1, 0, 0 | x^2 | 1, 0, 0 \rangle = \langle 1, 0, 0 | y^2 | 1, 0, 0 \rangle = \frac{1}{3} \langle 1, 0, 0 | r^2 | 1, 0, 0 \rangle = a_0^2$$

Assim, se fizermos $k = 1$ para o estado fundamental $1s (n = 1)$, e $j_0 = 2$ um dos primeiros estados excitados $2s$ ou $2p_0$ (degenerados com $n = 2$), temos que, para

$$\forall j \equiv (n \neq 1, \ell, m = 0) \begin{cases} E_2^{(0)} - E_1^{(0)} \leq E_j^{(0)} - E_1^{(0)} \\ \frac{1}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}} \geq \frac{1}{E_j^{(0)} - E_1^{(0)}} \end{cases}$$



Isso permite estimar um limite superior para α ,

$$\alpha = -2e^2 \frac{1}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} a_0^2 = -2e^2 \frac{1}{-\frac{e^2}{2a_0} (1 - 1/4)} a_0^2 = \frac{16}{3} a_0^3 \approx 5.3 a_0^3 \text{ que pode ser}$$

comparado com o valor exato, somando em j corretamente, $\alpha = 4.5 a_0^3$.