Efeito Stark Quadrático

Contribuição Aula 3

Denise Christovam

23/09/20

FI002 - 2S 2020

Conteúdo

1. Enunciado

2. Cálculo de Z_{jk}

    $j = k$

    $j \neq k$

3. Valores médios de $\mathrm{R_j}^2$

    1s isotrópico

    Cálculo explícito do valor médio

O problema

Recap Efeito Stark

Átomo de hidrogênio sem spin no estado 1s ($n = 1$, $l = 0$, $m = 0$)

$$H = H_0 + \lambda V \begin{cases} H_0 = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} - \frac{e^2}{R} \\ V = -e|\mathbf{E}|Z \end{cases} \tag{1}$$

Solução do problema não perturbado:

$$H_0 \left| n, l, m \right\rangle = E_n \left| n, l, m \right\rangle \begin{cases} E_n = -\frac{e^2}{2a_0 n^2} \\ 0 < n \\ 0 \leq l \leq n-1 \\ -l \leq m \leq l \end{cases} \tag{2}$$

Chamamos o estado $|1s\rangle$ pelo índice k e um autoestado genérico $|nlm\rangle$ não perturbado por j,

$$\begin{cases} k = (n = 1, l = 0, m = 0) \\ j = (n, l, m) \end{cases} \tag{3}$$

O deslocamento em energia mantendo termos até segunda ordem em λ é

$$\Delta_k = V_{kk} + \sum_{j \neq k} \frac{|V_{jk}|^2}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}} \tag{4}$$

Como $V = -e|\mathbf{E}|Z$,

$$\Delta_k = -e|\mathbf{E}|Z_{kk} + e^2|\mathbf{E}|^2 \sum_{j \neq k} \frac{|Z_{jk}|^2}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}} \tag{5}$$

Cálculo de Z_{jk}

Paridade

Primeiro vamos investigar o valor médio de Z

$$Z_{jj} = \langle nlm| Z |nlm\rangle \tag{6}$$

Sabemos que sob transformação de paridade os harmônicos esféricos se transformam por $(-1)^l$ e que as coordenadas são ímpares:

$$\Pi |nlm\rangle = (-1)^l |nlm\rangle \tag{7}$$

$$\langle\psi| \Pi^\dagger \mathrm{R}\Pi |\psi\rangle = -\langle\psi| \mathrm{R} |\psi\rangle , \forall |\psi\rangle \tag{8}$$

Isto significa que, se $l = 2t, t \in \mathbb{Z}$ temos dois termos pares e um ímpar, resultando em um valor médio nulo, e caso $l = 2t + 1$, três termos ímpares também zerando o valor médio de Z:

Demonstração

Se tomarmos estados de paridade bem definida $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$ de modo que

$$\begin{cases} \Pi\,|\alpha\rangle = \epsilon_\alpha\,|\alpha\rangle \\ \Pi\,|\beta\rangle = \epsilon_\beta\,|\beta\rangle \\ \epsilon_i = \pm 1 \end{cases} \tag{9}$$

$$\langle\beta|\,\mathsf{R}\,|\alpha\rangle = \langle\beta|\,\mathbb{1}\mathsf{R}\mathbb{1}\,|\alpha\rangle = \langle\beta|\,\Pi\Pi^\dagger\mathsf{R}\Pi\Pi^\dagger\,|\alpha\rangle = -\epsilon_\alpha\epsilon_\beta\,\langle\beta|\,\mathsf{R}\,|\alpha\rangle \tag{10}$$

Vamos analisar os casos $\epsilon_\alpha = \epsilon_\beta$ e $\epsilon_\alpha = -\epsilon_\beta$.

Se os estados possuem paridades distintas, ($\epsilon_\alpha = -\epsilon_\beta$), temos o caso trivial e não podemos concluir nada sobre o elemento de matriz.

Se os estados possuem a mesma paridade,

$$\epsilon_\alpha = \epsilon_\beta \Longrightarrow \langle\beta|\,\mathsf{R}\,|\alpha\rangle = -\langle\beta|\,\mathsf{R}\,|\alpha\rangle \Longleftrightarrow \langle\beta|\,\mathsf{R}\,|\alpha\rangle = 0 \quad \square \tag{11}$$

Em particular para $j = k$, $l = 0$ e nossas funções de onda são pares e o integrando ímpar, e

$$Z_{kk} = \langle 100|\,Z\,|100\rangle = 0 \tag{12}$$

Já para investigar um elemento de matriz de Z mais geral, $Z_{j'j} = \langle n'l'm'|\,Z\,|nlm\rangle$, é conveniente explorar o fato de Z se transformar como um tensor esférico de rank 1, no caso, $T^{(1)}_{q=0}$.

Revisão tensores esféricos

Sabemos que um tensor esférico obedece

$$[J_z, T_q^{(k)}] = \hbar q T_q^{(k)} \tag{13}$$

Então,

$$\begin{aligned}
0 &= \langle \alpha', j'm'| [J_z, T_q^{(k)}] - \hbar q T_q^{(k)} |\alpha, jm\rangle && (14)\\
&= \langle \alpha', j'm'| J_z T_q^{(k)} - T_q^{(k)} J_z - \hbar q T_q^{(k)} |\alpha, jm\rangle && (15)\\
&= \langle \alpha', j'm'| \hbar m' T_q^{(k)} - T_q^{(k)} \hbar m - \hbar q T_q^{(k)} |\alpha, jm\rangle && (16)\\
&= \hbar (m' - m - q) \langle \alpha', j'm'| T_q^{(k)} |\alpha, jm\rangle && (17)
\end{aligned}$$

O que nos leva à regra de seleção de m:

$$m' \neq m + q \implies \langle \alpha', j'm'| T_q^{(k)} |\alpha, jm\rangle = 0 \tag{18}$$

$$\langle \alpha', j'm' | T_q^{(k)} | \alpha, jm \rangle = \langle jk; mq | j'm' \rangle \frac{\langle \alpha', j' || T^{(k)} || \alpha, j \rangle}{\sqrt{2j+1}} \tag{19}$$

de onde vemos que para $\langle \alpha', j'm' | T_q^{(k)} | \alpha, jm \rangle \neq 0$ o coeficiente de Clebsh-Gordan $\langle jk; mq | j'm' \rangle \neq 0$. Para isso $|j-k| \leq j' \leq j+k$.

Das regras de seleção de m e j, para $Z = T_{q=0}^{(1)}$, temos que

$$\langle n'l'm' | Z | nlm \rangle = \langle n'l'm' | T_{q=0}^{(k)} | nlm \rangle \neq 0 \iff \begin{cases} |l-1| \leq l' \leq l+1 \\ m' = m \end{cases} \tag{20}$$

Isto é, $l' = l \pm 1, l$, porém $l' = l$ é zero por paridade.

Valores médios de ${R_j}^2$

Queremos verificar que

$$\langle 100| X^2 |100\rangle = \langle 100| Y^2 |100\rangle = \langle 100| Z^2 |100\rangle = \frac{1}{3} \langle 100| R^2 |100\rangle = a_0^2 \tag{21}$$

Para isso, o primeiro passo é mostrar apenas por simetria que o estado 1*s* é isotrópico.

Considere um operador de rotação por um ângulo finito α

$$\mathcal{D}(\alpha) = \mathsf{exp}\left\{\frac{-i\alpha\mathbf{L}\cdot\hat{\mathbf{n}}}{\hbar}\right\} \tag{22}$$

atuando sobre um estado $|nlm\rangle$.

Sabemos que $[\mathbf{L}, L^2] = 0$, o que significa que $\mathbf{L}$ e consequentemente $\mathcal{D}(\alpha)$ atuam sobre o ket sem gerar mistura de estados com diferentes l, ou seja, mantém $\mathcal{D}(\alpha)$ bloco-diagonal na representação de autokets $\{|nlm\rangle\}$.

Desta maneira, concluímos que o estado 1s também é autoestado do operador de rotação $\mathcal{D}(\alpha)$. Lembrando que $\mathcal{D}(\alpha)$ é unitário, seu autovalor será apenas uma fase. Isso pode ser mostrado se adotamos que

$$\mathcal{D}(\alpha)\left|100\right\rangle = c_{100}\left|100\right\rangle \tag{23}$$

pois podemos escrever

$$\begin{aligned} 1 = \langle 100|100\rangle = \langle 100|\,\mathbb{1}\,|100\rangle = \langle 100|\,\mathcal{D}^\dagger(\alpha)\mathcal{D}(\alpha)\,|100\rangle \qquad (24)\\ = |c_{100}|^2\,\langle 100|100\rangle \Longrightarrow |c_{100}|^2 = 1 \Longleftrightarrow c_{100} = e^{i\beta} \qquad (25)\end{aligned}$$

que sendo somente uma fase global, nos mostra que o estado 1s de fato é invariante por rotação.

Se em particular construirmos dois operadores $\mathcal{D}_1$ e $\mathcal{D}_2$ que levam um ket de y para x (rotação em torno de z) e de z em x (rotação em torno de y), podemos escrever

$$\langle 100| Y^2 |100\rangle = \langle 100| \mathcal{D}_1^\dagger X^2 \mathcal{D}_1 |100\rangle = \langle 100| X^2 |100\rangle \tag{26}$$

$$\langle 100| Z^2 |100\rangle = \langle 100| \mathcal{D}_2^\dagger X^2 \mathcal{D}_2 |100\rangle = \langle 100| X^2 |100\rangle \tag{27}$$

mostrando que $\langle X^2\rangle_{1s} = \langle Y^2\rangle_{1s} = \langle Z^2\rangle_{1s}$. Nesse caso,

$$\langle R^2\rangle_{1s} = \langle X^2\rangle_{1s} + \langle Y^2\rangle_{1s} + \langle Z^2\rangle_{1s} \Longrightarrow \langle Z^2\rangle_{1s} = \frac{1}{3}\langle R^2\rangle_{1s} \tag{28}$$

Assim, resta apenas calcular uma das integrais. Nesse caso, será computado $\langle R^2\rangle_{1s}$ por ser a integral mais simples.

Valor médio de R^2

De forma explícita em representação de posição,

$$\langle 100| R^2 |100\rangle = \langle 100| \mathbb{1} R^2 |100\rangle \tag{29}$$

$$= \int_{all} dr\, d\phi\, d\theta\, r^2 \sin\theta \langle 100|r\theta\phi\rangle \langle r\theta\phi| R^2 |100\rangle \tag{30}$$

$$= \int_{all} dr\, d\phi\, d\theta\, r^4 \sin\theta |\langle r\theta\phi|100\rangle|^2 \tag{31}$$

$$= \int_{all} dr\, d\phi\, d\theta\, r^4 \sin\theta \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} \tag{32}$$

$$= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta\, \sin\theta \int_0^{\infty} dr\, \frac{r^4}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} \tag{33}$$

$$\frac{4}{a_0^3} \int_0^{\infty} dr\, e^{-\frac{2r}{a_0}} r^4 \tag{34}$$

Para calcular a integral em r, podemos diferenciar sob o símbolo de integração:

$$\int_0^\infty dr\, r^4 e^{-\frac{2r}{a_0}} = \int_0^\infty dr\, \frac{a_0^4}{16}\, \frac{d^4}{d\lambda^4}\left(e^{-\frac{2\lambda r}{a_0}}\right)\bigg|_{\lambda=1} \tag{35}$$

$$\frac{a_0^4}{16}\, \frac{d^4}{d\lambda^4}\left(\int_0^\infty dr\, e^{-\frac{2\lambda r}{a_0}}\right)\Bigg|_{\lambda=1} = \frac{a_0^4}{16}\, \frac{d^4}{d\lambda^4}\left(\frac{a_0}{2\lambda}\right)\Bigg|_{\lambda=1} \tag{36}$$

$$= \frac{a_0^5}{32}\, 24\lambda^{-5}\big|_{\lambda=1} = \frac{3a_0^5}{4} \tag{37}$$

o que finalmente nos dá que $\langle R^2\rangle_{1s} = 3a_0^2$.

Obrigada!