F 789 – Mecânica Quântica II

1º Semestre de 2023

08/05/2023

Aula 17

Aula passada

Teoria de perturbação independente do tempo:

$$H\left|\psi\right\rangle = E\left|\psi\right\rangle \qquad H = H_0 + W = H_0 + \lambda\hat{W} \ \ (\lambda \ll 1)$$

$$H_0\left|\varphi_p^i\right\rangle = E_p^0\left|\varphi_p^i\right\rangle \qquad \left\langle \varphi_{p'}^{i'} \middle| \varphi_p^i \right\rangle = \delta_{p,p'}\delta_{i,i'}$$ (ortonormalidade)

$$\sum_p \sum_{i=1}^{g_p} \left|\varphi_p^i\right\rangle\left\langle\varphi_p^i\right| = \mathbb{1}$$ (fechamento)

Expandimos auto-vetores e auto-valores em série de potências de λ:

$$\left(H_0 + \lambda\hat{W}\right)\left|\psi(\lambda)\right\rangle = E(\lambda)\left|\psi(\lambda)\right\rangle$$

$$\left|\psi(\lambda)\right\rangle = \left|0\right\rangle + \lambda\left|1\right\rangle + \lambda^2\left|2\right\rangle + \ldots$$
$$E(\lambda) = \varepsilon_0 + \lambda\varepsilon_1 + \lambda^2\varepsilon_2 + \ldots$$

Aula passada

Se o auto-valor não perturbado E_n^0 é não degenerado:

$$E_n(\lambda) = E_n^0 + \langle \varphi_n | W | \varphi_n \rangle + \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \frac{\left| \langle \varphi_p^i | W | \varphi_n \rangle \right|^2}{E_n^0 - E_p^0} + \mathcal{O}\left(\lambda^3\right)$$

$$|\psi_n(\lambda)\rangle = |\varphi_n\rangle + \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \frac{\langle \varphi_p^i | W | \varphi_n \rangle}{E_n^0 - E_p^0} |\varphi_p^i\rangle + \mathcal{O}\left(\lambda^2\right)$$

Aula passada

Se o auto-valor não perturbado E_n^0 é degenerado com degenerescência g_n:

$$E_n^0 \to \left|\varphi_n^i\right\rangle, \; i = 1, 2, \ldots, g_n.$$

Monta-se a matriz da perturbação W no auto-subespaço $\left|\varphi_n^i\right\rangle, \; i = 1, 2, \ldots, g_n.$

$$\left\langle\varphi_n^i\right| W \left|\varphi_n^j\right\rangle \equiv W_{ij}^{(n)}$$

Diagonaliza-se a matriz de W: $\begin{pmatrix} & & \\ & W^{(n)} & \\ & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_{g_n} \end{pmatrix} = e_n \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_{g_n} \end{pmatrix}$

Auto-valores e auto-vetores: $e_n^j, c_i^j, \quad j = 1, 2 \ldots, f_n \leq g_n$

$$\boxed{\begin{aligned} E_n(\lambda) &= E_n^0 + e_n^j + \mathcal{O}\left(\lambda^2\right), \quad j = 1, 2 \ldots, f_n \leq g_n \\ \left|\psi_n(\lambda)\right\rangle &= \sum_{i=1}^{g_n} c_i^j \left|\varphi_n^i\right\rangle + \mathcal{O}(\lambda), \quad j = 1, 2 \ldots, f_n \leq g_n \end{aligned}}$$

Se $f_n = g_n$, a degenerescência é completada quebrada.

Exemplo: efeito Stark

Efeito de um campo elétrico uniforme nos níveis atômicos: vamos analisar o nível $n=2$ do átomo de hidrogênio: $2s$, $2p$. $s: \ell=0\ (1)$, $p: \ell=1\ (3)$

ENERGIA NÃO PERTURBADA:

$$E_n^{(0)} = -\frac{E_I}{n^2}\ ; \quad E_{n=2}^{(0)} = -\frac{E_I}{4} \qquad E_I = 13{,}6\ eV$$

AUTO-ESTADOS NÃO PERTURBADOS:

$$|n,\ell,m\rangle \to |2,0,0\rangle,\ |2,1,0\rangle,\ |2,1,1\rangle,\ |2,1,-1\rangle$$

A PERTURBAÇÃO: $q_p = +q\ ;\ q_e = -q$

$$W = -\vec{E}\cdot\left[q_p\vec{r}_p + q_e\vec{r}_e\right] = -\vec{E}\left[q\vec{r}_p - q\vec{r}_e\right] = -q\vec{E}\cdot\left[\vec{r}_p - \vec{r}_e\right]$$

COORDENADA RELATIVA: $\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_p$

$$W = q\,\vec{E}\cdot\vec{r}$$

CAMPO ELÉTRICO: $\vec{E} = E_0\hat{z} \Rightarrow \boxed{W = qE_0 z}$

MONTANDO $W^{(2)}_{ij}$: LEMBRO QUE:

$$\langle \vec{r} | n,l,m \rangle = \varphi_{n,l,m}(\vec{r}) \quad \text{SÃO TAIS QUE}$$

$$= R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta,\phi)$$

AS AUTO-FUNÇÕES TÊM PARIDADE BEM DEFINIDA:

$$\varphi_{n,l,m}(-\vec{r}) = (-1)^l \varphi_{n,l,m}(\vec{r})$$

(RESULTADO DO CAPÍTULO 6)

$$W^{(2)}_{ij} \longrightarrow \langle 2,l',m' | W = qE_0 z | 2,l,m \rangle$$

. ELE É NULO SE $l = l'$:

$$\int \varphi^*_{2,l,m}(\vec{r})\, z\, \varphi_{2,l,m'}(\vec{r})\, d^3r = (*)$$

TROCANDO VARIÁVEIS: $\vec{r} \to -\vec{r}$ $(z \to -z)$

$$(*) = \int \cancel{(-1)^l} (-1) \cancel{(-1)^l} \varphi^*_{2,l,m}(\vec{r})\, z\, \varphi_{2,l,m'}(\vec{r}')\, d^3r$$

O ELEMENTO DE MATRIZ É IGUAL A MENOS ELE MESMO, E, PORTANTO, SE ANULA.

. SÓ RESTA CALCULAR:

$$\langle 2,0,0 | z | 2,1,m \rangle$$

SE $m = \pm 1$, ELE TAMBÉM SE ANULA. NESSE CASO,

$$\varphi_{2,1,m}(\vec{r}) = R_{2,1}(r)\underbrace{Y_{1,m}(\theta,\phi)}_{e^{im\phi}}$$

$$\int \varphi^*_{2,0,0}(\vec{r})\, \underset{r\cos\theta}{\underbrace{z}}\, \varphi_{2,1,m}(\vec{r})\, d^3r \propto \int_0^{2\pi} d\phi\, e^{im\phi} = 0 \quad (m = \pm 1)$$

SÓBRA APENAS: $\langle 2,0,0 | z | 2,1,0 \rangle = -3a_0$

NA BASE: $|2,0,0\rangle, |2,1,0\rangle, |2,1,1\rangle, |2,1,-1\rangle$

$$W = -3qE_0a_0 \left(\begin{array}{cc|cc} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{array}\right)$$

A MATRIZ DE $\underline{W}$ TEM ESTRUTURA DE BLOCOS.

O 2º BLOCO É TRIVAL: AUTO-VALORES NULOS.

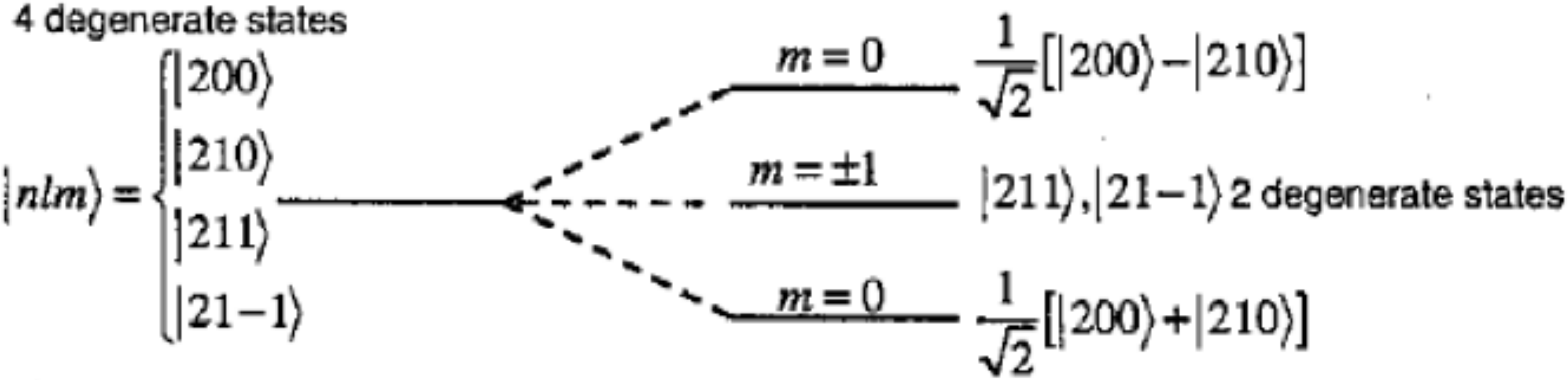
O 1º BLOCO É PROPORCIONAL A σ_x. OS AUTO-VALORES SÃO:

$$e_2 = \begin{cases} -3qE_0a_0 \\ +3qE_0a_0 \end{cases}$$

NO TOTAL, OS AUTO-VALORES DE $\underline{W}$ SÃO:

$e_2 = 0$ (DUPLAMENTE DEGENERADO), $+3qE_0a_0$ (1), $-3qE_0a_0$ (1)

Efeito Stark do nível $n=2$ do átomo de hidrogênio



O método variacional (complemento E_{XI})

NEM SEMPRE, O PROBLEMA A SER RESOLVIDA TEM A ESTRUTURA REQUERIDA PELA TEORIA DE PERTURBAÇÃO: $H = H_0 + \lambda W \quad (\lambda \ll 1)$, H_0 SOLÚVEL

POR EXEMPLO: $H = \frac{p^2}{2m} + \lambda x^4$

VAMOS EXPLORAR O MÉTODO VARIACIONAL.

TEOREMA: DADO H, CUJO ESTADO FUND. TEM ENERGIA E_0, UM ESTADO $|\psi\rangle$ QUALQUER É TAL QUE:

$$\frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \geq E_0 .$$

PROVA: EXPANDINDO $|\psi\rangle$ NA BASE DE AUTO-ESTADOS DE H:

$$|\psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n |\varphi_n\rangle \qquad H|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle$$

(SUPONDO ESPECTRO NÃO DEGENERADO. A PROVA PODE SER GENERALIZADA PRO CASO DEGENERADO).

$$\frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 E_n}{\sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2} \geq E_0$$

C.Q.D.

$$\text{NUMERADOR} = |c_0|^2 E_0 + |c_1|^2 E_1 + |c_2|^2 E_2 + \ldots = (*)$$

$E_1, E_2, E_3, \ldots > E_0$

$$(*) \geq |c_0|^2 E_0 + |c_1|^2 E_0 + |c_2|^2 E_0 + \ldots$$

$$= E_0 \left(|c_0|^2 + |c_1|^2 + \ldots \right) = E_0 \left(\sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 \right)$$

ASSIM, $\dfrac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}$ É SEMPRE UM LIMITANTE SUPERIOR PARA A ENERGIA DO ESTADO FUNDAMENTAL.

ESTRATÉGIA: USE $|\psi(\alpha,\beta,\dots)\rangle$ FUNÇÃO DE PARÂMETROS (VARIACIONAIS). ACHE:

$$F(\alpha,\beta,\dots) = \frac{\langle\psi(\alpha,\beta,\dots)|H|\psi(\alpha,\beta,\dots)\rangle}{\langle\psi(\alpha,\beta,\dots)|\psi(\alpha,\beta,\dots)\rangle}$$

MINIMIZO $F(\alpha,\beta,\dots)$. O SEU VALOR NO MÍNIMO $F(\alpha_0,\beta_0,\dots)$ É UM LIMITANTE SUPERIOR PARA E_0.

Exemplo

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2$$ (OSCILADOR HARMÔNICO)

NESSE CASO, SABEMOS OS RESULTADOS EXATOS.

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} \qquad \psi_0(x) = A\, e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{b}\right)^2} \qquad b = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$$

$$A = \left[\frac{1}{\pi b^2}\right]^{1/4}$$

FUNÇÃO TENTATIVA: $\psi_0(\alpha, x) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2}$ (JÁ NORMALIZADA)

$(\alpha > 0)$

CALCULO: $\langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle =$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0^*(\alpha, x) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \right] \psi_0(\alpha, x)\, dx$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m}\alpha + \frac{m\omega^2}{8\alpha} = F(\alpha)$$

MINIMIZANDO $F(\alpha)$ NO INTERVALO $[0, +\infty)$:

$$\frac{dF}{d\alpha} = \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{m\omega^2}{8\alpha^2} = 0 \Rightarrow \alpha = \alpha_0 = \frac{m\omega}{2\hbar}$$

$$\langle H \rangle(\alpha_0) = F(\alpha_0) = \frac{\hbar\omega}{2} \checkmark$$

$$\psi_0(\alpha_0, x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-m\omega x^2/2\hbar} \checkmark$$

NESSE CASO, COMO O ESPAÇO DE FUNÇÕES TENTATIVAS CONTÉM A FUNÇÃO EXATA, O MÉTODO ME LEVA A ELA.

SE $\psi_0(x)$ È QUALQUER!

$$F[\psi_0(x)] = \frac{\int \psi_0^*(x)\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)\right]\psi_0(x)\,dx}{\int \psi_0^*(x)\psi_0(x)\,dx}$$

$$\frac{\delta F}{\delta \psi_0(x)} = 0 \implies \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)\right]\psi_0(x) = E\,\psi_0(x)$$

$$H_\alpha = \frac{p^2}{2m} + \lambda x^4 \qquad E_0^{\text{EXATO}} \simeq \left(\frac{\lambda \hbar^4}{m^2}\right)^{1/3} 0{,}668$$

USANDO COMO TENTATIVA NO VARIENTE UMA GAUSSIANA: $\psi(\alpha, x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$ (NORMALIZADA)

$$\langle \psi(\alpha) | H | \psi(\alpha) \rangle = \int \psi^*(\alpha, x) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \lambda x^4 \right] \psi(\alpha, x)\, dx$$

FAZENDO OS CÁLCULOS:

$$F(\alpha) = \langle \psi | H | \psi \rangle = \frac{\hbar^2}{4m} \alpha + \frac{3\lambda}{4\alpha^2}$$

$$\frac{dF(\alpha)}{d\alpha} = 0 \Rightarrow \alpha_0 = \left(\frac{6m\lambda}{\hbar^2}\right)^{1/3}$$

$$F(\alpha_0) = \left(\frac{\lambda \hbar^4}{m^2}\right)^{1/3} \left[\frac{3}{8} 6^{1/3}\right] \simeq 0{,}681 \left(\frac{\lambda \hbar^4}{m^2}\right)^{1/3}$$

TENTEI TAMBÉM: $\psi'(\alpha, x) = K e^{-\frac{\alpha}{4}x^4}$

$$K = \frac{(8\alpha)^{1/8}}{\sqrt{\Gamma(1/4)}}$$

$$E_0^{EST} = \left(\frac{\lambda\hbar^4}{m^2}\right)^{1/3} \frac{3}{4} \left[\frac{\Gamma(7/4)}{\Gamma(5/4)}\right]^{2/3} = 0{,}757 \left(\frac{\lambda\hbar^4}{m^2}\right)^{1/3}$$