

CASO DEGENERADO

VAMOS AGORA SUPOR QUE AUTO-VALOR DE ENERGIA E_m^0 TEM DEGERESCÊNCIA g_m .

$$H_0 |\varphi_m^i\rangle = E_m^0 |\varphi_m^i\rangle \quad (i = 1, 2, \dots, g_m)$$

EM ORDEM ZERO:

$$\varepsilon_0 = E_m^0, \quad |0\rangle = \sum_{i=1}^{g_m} c_i |\varphi_m^i\rangle$$

JÁ QUE QUALQUER COMBINAÇÃO LINEAR DOS AUTO-VETORES É AUTO-VETOR DE H_0 . MULTIPLICANDO (2) PELA ESQUERDA POR $\langle \varphi_m^i |$

$$\underbrace{\langle \varphi_m^i | (H_0 - E_m^0) | 1 \rangle}_{\langle \varphi_m^i | (E_m^0 - E_m^0) = 0} + \langle \varphi_m^i | (\hat{W} - \varepsilon_1) | 0 \rangle = 0$$

$$\Rightarrow \langle \varphi_m^i | \hat{W} | 0 \rangle = \varepsilon_1 \langle \varphi_m^i | 0 \rangle = \varepsilon_1 c_i$$

INSERINDO O FECHAMENTO APÓS \hat{W} :

$$\langle \varphi_m^i | \hat{W} | 0 \rangle = \sum_P \sum_{j=1}^{g_P} \langle \varphi_m^i | \hat{W} | \varphi_P^j \rangle \langle \varphi_P^j | 0 \rangle$$

$$\text{MAS: } \langle \varphi_P^j | 0 \rangle = \sum_{i=1}^{g_m} c_i \langle \varphi_P^j | \varphi_m^i \rangle = \delta_{m,P} c_j$$

ASSIM:

$$\begin{aligned}\langle \varphi_n^i | \hat{W} | 0 \rangle &= \sum_P \sum_{j=1}^{g_P} \langle \varphi_n^i | \hat{W} | \varphi_P^j \rangle \delta_{m,P} c_j \\ &= \sum_{j=1}^{g_m} \underbrace{\langle \varphi_n^i | \hat{W} | \varphi_m^j \rangle}_{\hat{W}_{ij}^{(m)}} c_j = \varepsilon_i c_i\end{aligned}$$

DEFINIDA A MATRIZ $g_m \times g_m$ QUE REPRESENTA A PERTURBAÇÃO \hat{W} NO SUB-AUTO-ESPAÇO DE E_n^0 , OS COEFICIENTES c_i SÃO OS AUTO-VECTORES DESSA MATRIZ:

$$\sum_{j=1}^{g_m} \hat{W}_{ij}^{(m)} c_j = \varepsilon_i c_i$$

OU:

$$\begin{pmatrix} \hat{W}^{(m)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_{g_m} \end{pmatrix} = \varepsilon_i \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_{g_m} \end{pmatrix}$$

E ε_i SÃO OS AUTO-VALORES CORRESPONDENTES. SE CHAMARMOS OS AUTO-VALORES DE ε_i^0 E c_i^0 OS AUTO-VECTORES ($i=1, \dots, f_n$) TEMOS NOSSO RESULTADO:

$$E_{n,j}(\lambda) = E_n^0 + \lambda \varepsilon_j^1 + o(\lambda^2) \quad (j=1,2,\dots, f_n \leq g_n)$$

$$|0\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} c_i^0 |\psi_n^i\rangle + o(\lambda)$$

QUE NOS DÁ OS AUTO-VETORES EM ORDEM λ^0 E OS AUTO-VALORES EM ORDEM λ^1 .
TUDO QUE PRECISAMOS FAZER É DIAGONALIZAR A PERTURBAÇÃO \hat{W} NO AUTO-SUB-ESPAÇO DE E_n^0 .

NOTEM QUE A PERTURBAÇÃO W PODE LEVANTAR A DEGENERESCÊNCIA DO NÍVEL COMPLETAMENTE ($f_n = g_n$) OU PARCIALMENTE ($f_n < g_n$). NESSE ÚLTIMO CASO, ALGUNS SUB-NÍVEIS SÃO DEGENERADOS AINDA.

EXEMPLO: O EFEITO STARK É O EFEITO QUE UM CAMPO ELÉTRICO EXTERNO EXERCE NOS NÍVEIS DE ENERGIA DOS ÁTOMOS. VAMOS ESTUDAR O EFEITO STARK NO NÍVEL $n=2$ DO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO, USANDO TEORIA DE PERTURBAÇÃO (DEGENERADA)

O NÍVEL $n=2$ TEM ENERGIA $E_2^0 = -\frac{E_I}{2^2} = -\frac{E_I}{4}$

ONDE $E_I = 13.6 \text{ eV}$ E DEGENERÊNCIA $g_2 = 4$ COM $l = 0, 1$:

$|n, l, m\rangle \rightarrow |2, 0, 0\rangle, |2, 1, 1\rangle, |2, 1, 0\rangle, |2, 1, -1\rangle$

A PERTURBAÇÃO É, TOMANDO $\vec{E} = E_0 \hat{z}$:

$$W = -\vec{E} \cdot \vec{d} = -E_0 d_z = +eE_0 z$$

ONDE $\vec{d} = -e\vec{r}$ É O MOMENTO DE DIPOLO ELÉTRICO DO ÁTOMO. ASSIM, PRECISAMOS DOS ELEMENTOS DE MATRIZ DE z NO AUTO-SUB-ESPAÇO ACIMA. PARA ISSO, É CONVENIENTE LEMBRAR QUE $\psi_{n, l, m}(\vec{r})$ TEM PARIDADE DEFINIDA:

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

LOGO

$$\langle 2, l', m' | z | 2, l, m \rangle = \int d^3r \psi_{2, l', m'}^*(\vec{r}) \psi_{2, l, m}(\vec{r}) z$$

É NULO SE $l = l'$. SÓ NOS RESTA CALCULAR $\langle 2, 0, 0 | z | 2, 1, m \rangle$. MAS, SE $m = \pm 1$:

$$\psi_{2, 1, \pm 1}(\vec{r}) \propto e^{\pm i\phi}$$

E $\psi_{2, 0, 0}(\vec{r})$ NÃO DEPENDE DE ϕ (NEM DE θ).
ASSIM, COMO $z = r \cos \theta$,

$$\langle 2, 0, 0 | z | 2, 1, \pm 1 \rangle \propto \int_0^{2\pi} d\phi e^{\pm i\phi} r \cos \theta = 0$$

FINALMENTE:

$$\begin{aligned} \langle 2, 0, 0 | z | 2, 1, 0 \rangle &= \int_0^{\infty} R_{2,0}^*(r) R_{2,1}(r) r^3 dr \times \\ &\times \int Y_{0,0}^*(\theta, \phi) \cos \theta Y_{1,0}(\theta, \phi) d\Omega = -3a_0. \end{aligned}$$

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

$$W = -3eE_0 a_0 \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

CUJA DIAGONALIZAÇÃO É SIMPLES:

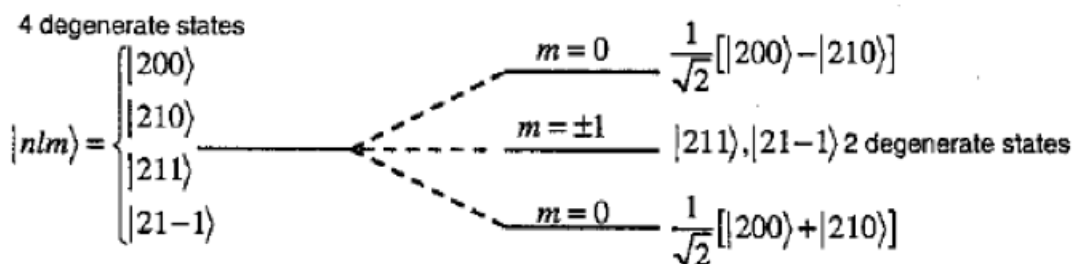
$$\left. \begin{array}{l} |2,1,1\rangle \\ |2,1,-1\rangle \end{array} \right\} \Rightarrow E_{2,\pm} = E_2^0 = -\frac{E_I}{4}$$

ESSES ESTADOS E ESSA AUTO-ENERGIA NÃO SÃO AFETADOS PELO CAMPO,

$$E_{2,+} = E_2^0 - 3eE_0a_0; |+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|2,0,0\rangle + |2,1,0\rangle]$$

$$E_{2,-} = E_2^0 + 3eE_0a_0; |-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|2,0,0\rangle - |2,1,0\rangle]$$

ESSES ESTADOS "ABREM" EM ENERGIAS DIFERENTES E SÃO NÃO DEGENERADOS. DE MANEIRA GERAL, A DEGENERESCÊNCIA ORIGINAL É PARCIALMENTE REMOVIDA ($f_2=3$).



O MÉTODO VARIACIONAL (COMPLEMENTO E_{x1})

NEM SEMPRE O HAMILTONIANO CUJOS AUTO-VALORES E AUTO-VETORES QUEREMOS DETERMINAR PERMITE UMA SEPARAÇÃO DO TIPO $H = H_0 + \lambda \hat{W}$ ONDE H_0 É SOLÚVEL E $\lambda \ll 1$. OUTRAS ESTRATÉGIAS SÃO NECESSÁRIAS. O MÉTODO VARIACIONAL É UMA DELAS. ELE É BASEADO EM 2 TEOREMAS:

TEOREMA 1: SE $|\psi\rangle$ É UM ESTADO QUALQUER E H É O HAMILTONIANO DO SISTEMA, CUJO ESTADO FUNDAMENTAL TEM ENERGIA E_0 , ENTÃO:

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

E A IGUALDADE É VÁLIDA SE E SOMENTE SE $|\psi\rangle$ É AUTO-VETOR DE H COM AUTO-VALOR E_0 .

PROVA: EXPANDIMOS $|\psi\rangle$ NA BASE DE AUTO-VETORES DE H , $|\varphi_n\rangle$

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

NESSE CASO,

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 E_n = (|c_0|^2 E_0 + |c_1|^2 E_1 + |c_2|^2 E_2 + \dots) \geq E_0 (|c_0|^2 + |c_1|^2 + |c_2|^2 + \dots)$$

ONDE USAMOS QUE $E_i > E_0$ ($i = 1, 2, \dots$)

COMO:

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2$$

$$\Rightarrow \langle H \rangle \geq E_0 \quad (\text{QED})$$

EVIDENTEMENTE, A IGUALDADE SÓ VALE QUANDO TODOS OS $c_n = 0$ ($n = 1, 2, \dots$), MAS $c_0 \neq 0$, E $|\psi\rangle$ É ENTÃO AUTO-ESTADO DE H COM AUTO-VALOR E_0 .

ASSIM, $|\psi(\alpha)\rangle$ É UMA FAMÍLIA DE ESTADOS PARAMETRIZADOS POR PARÂMETROS AQUI REPRESENTADOS COLETIVAMENTE POR α , CHAMADOS DE KETS-TENTATIVA, O MÍNIMO DE $\langle H \rangle(\alpha)$ EM RELAÇÃO A α PODE SER TOMADO COMO APROXIMAÇÃO A E_0 . ESSE É O "MÉTODO VARIACIONAL".

NOTE QUE A FAMÍLIA PRECISA SER ESCOLHIDA
A PARTIR DE CONSIDERAÇÕES FÍSICAS PARA
QUE A APROXIMAÇÃO SEJA BOA.

EXEMPLO: CONSIDERE O OSCILADOR HARMÔNICO

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$$

E VAMOS TENTAR ENCONTRAR SEU ESTADO FUNDAMENTAL USANDO COMO FUNÇÃO TENTATIVA

$$\psi_0(x) = A e^{-\alpha x^2}$$

COM α COMO PARÂMETRO VARIACIONAL, A É ENCONTRADA POR NORMALIZAÇÃO:

$$A = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{1/4}$$

PARA $\langle H \rangle(\alpha)$, PRECISAMOS DE $\langle P^2 \rangle$ E $\langle X^2 \rangle$.

$$\langle X^2 \rangle = |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-2\alpha x^2} dx = \frac{|A|^2}{4\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} = \frac{1}{4\alpha}$$

$$\begin{aligned} \langle P^2 \rangle &= -\hbar^2 |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} \frac{d^2}{dx^2} (e^{-\alpha x^2}) dx = \\ &= \hbar^2 |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{d}{dx} (e^{-\alpha x^2}) \right]^2 dx \quad (\text{USANDO INTEGRAÇÃO POR PARTES}) \\ &= 4\hbar^2 \alpha^2 |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-2\alpha x^2} dx = \frac{4\hbar^2 \alpha^2}{4\alpha} = \hbar^2 \alpha \end{aligned}$$

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

DERIVANDO EM RELAÇÃO A α ;

$$\left. \frac{d\langle H \rangle(\alpha)}{d\alpha} \right|_{\alpha=\alpha_0} = \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{m\omega^2}{8\alpha^2} = 0 \Rightarrow \alpha_0 = \frac{m\omega}{2\hbar}$$

$$\Rightarrow \langle H \rangle(\alpha_0) = \frac{\hbar\omega}{4} + \frac{\hbar\omega}{4} = \frac{\hbar\omega}{2}$$

QUE É O VALOR EXATO DA ENERGIA DO ESTADO FUNDAMENTAL. A FUNÇÃO DE ONDA CORRESPONDENTE É :

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

QUE É TAMBÉM UM RESULTADO EXATO. EVIDENTEMENTE, ISSO ACONTECE PORQUE NOSSA FUNÇÃO DE ONDA TENTATIVA "CONTÉM" O RESULTADO EXATO. DE MANEIRA GERAL, ISSO NÃO ACONTECE.

PARA SE OBTER O PRIMEIRO ESTADO EXCITADO, PODE-SE USAR UMA FUNÇÃO TENTATIVA QUE SEJA SABIDAMENTE **ORTOGONAL** AO ESTADO FUNDAMENTAL. COMO ESTE É SABIDO SER UMA FUNÇÃO PAR (ISSO É UM TEOREMA VÁLIDO PARA POTENCIAIS PARES $V(x) = V(-x)$), PODE-SE "CHUTAR" UMA TENTATIVA ÍMPAR:

$$\psi_1(x, \alpha) = B x e^{-\alpha x^2} \quad B = \left(\frac{32 \alpha^3}{\pi} \right)^{1/4}$$

UM CÁLCULO SEMELHANTE (VER COMPLEMENTO E_{x1}) NOS DÁ:

$$\langle H \rangle(\alpha) = \frac{3\hbar^2}{2m} \alpha + \frac{3}{8} \frac{m\omega^2}{\alpha} \Rightarrow \alpha_0 = \frac{m\omega}{2\hbar}$$

$$\Rightarrow E_1 = \frac{3}{2} \hbar\omega$$

NOVAMENTE, RESULTADOS EXATOS.

USE A FUNÇÃO $\psi_0(x, \alpha)$ DEFINIDA ANTERIORMENTE PARA ESTIMAR A ENERGIA DO ESTADO FUNDAMENTAL DO POTENCIAL **QUÁRTICO**:

$$V(x) = \lambda x^4 \quad E_0^{\text{EXATO}} \approx \left(\frac{\lambda \hbar^4}{m^2} \right)^{1/3} 0.668$$