

5ª aula

Na aula passada decidimos p/ H_{LS} entre dois conjuntos de Base

Base 1 autokets de $L^2 L_z S^2 S_z$

Base 2 autokets de $L^2 S^2 J^2 J_z$

Optamos pela Base 2, pois H_{LS} era diagonal nelas.
Note entretanto que H_B é diagonal na Base 1. O que fazer? Dependendo de qual dos dois termos H_B ou H_{LS} que é a perturbação pequena.

Suponhamos que H_B é então usamos a base 2 que é base de autokets de $H_0 + H_{LS}$

O deslocamento de primeira ordem pode então ser escrito como

$$\frac{-e|B|}{2m_e c} \langle L_z + 2S_z \rangle_{j=l \pm 1/2, m} = \frac{-e|B|}{2m_e c} \langle J_z + S_z \rangle_{j=l \pm 1/2, m}$$

$\langle J_z \rangle_{j=l \pm 1/2, m} = m\hbar \rightarrow$ este aqui já quebra a degeneração

$\langle S_z \rangle_{j=l \pm 1/2, m}$ pode ser calculado e lembramos que

$$|j=l \pm 1/2, m\rangle = \pm \sqrt{\frac{l \pm m + 1/2}{2l+1}} |m_l = m - 1/2, m_s = 1/2\rangle + \sqrt{\frac{l \mp m + 1/2}{2l+1}} |m_l = m + 1/2, m_s = -1/2\rangle$$

$$\text{ou seja } |j=l\pm 1/2, m\rangle = C_+ |m_l=m-1/2, m_s=1/2\rangle + C_- |m_l=m+1/2, m_s=-1/2\rangle$$

$$\text{onde } C_+ = \pm \sqrt{\frac{l\pm m+1/2}{2l+1}} \quad C_- = \sqrt{\frac{l\mp m+1/2}{2l+1}}$$

$$S_z |j=l\pm 1/2, m\rangle = \frac{\hbar}{2} C_+ |m_l=m-1/2, m_s=1/2\rangle - \frac{\hbar}{2} C_- |m_l=m+1/2, m_s=-1/2\rangle$$

Assim

$$\langle j=l\pm 1/2, m | S_z | j=l\pm 1/2, m \rangle = \left(\frac{\hbar}{2} \right) |C_+|^2 - \left(\frac{\hbar}{2} \right) |C_-|^2$$

$$\therefore \langle S_z \rangle_{j=l\pm 1/2, m} = \left(\frac{\hbar}{2} \right) \frac{1}{2l+1} \left(l\pm m+1/2 - (l\mp m+1/2) \right)$$

$$= \frac{\pm m \hbar}{2l+1}$$

a variação de energia por

$$\Delta E_B = -\frac{e|B|}{2m_e c} \left(\langle J_z \rangle_j + \langle S_z \rangle_j \right) \quad \text{c/ } j=l\pm 1/2 \text{ e } m$$

$$= -\frac{e|B|\hbar}{2m_e c} m \left(1 \pm \frac{1}{2l+1} \right)$$

é possível usar o teorema da projeção p/ obter o mesmo resultado

Se V_q é a componente de um operador vetor $\vec{V}$, então

$$\langle \alpha', j, m' | V_q | \alpha, j, m \rangle = \frac{\langle \alpha', j, m' | \vec{J} \cdot \vec{V} | \alpha, j, m \rangle}{\hbar^2 j(j+1)} \langle j, m' | J_q | j, m \rangle$$

$$\langle S_z \rangle_{j=l \pm 1/2, m} = \frac{\langle \vec{S} \cdot \vec{J} \rangle_{j=l \pm 1/2} \langle j, m | J_z | j, m \rangle}{\hbar^2 j(j+1)}$$

mas $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ e $\therefore \vec{J} - \vec{S} = \vec{L}$ e $\therefore J^2 + S^2 - 2\vec{J} \cdot \vec{S} = L^2$

$$\therefore \vec{J} \cdot \vec{S} = \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2}$$

Assim, como $\langle j, m | J_z | j, m \rangle = m\hbar$, temos

$$\langle S_z \rangle_{j=l \pm 1/2, m} = \frac{m}{2\hbar j(j+1)} \langle J^2 + S^2 - L^2 \rangle =$$

$$= m\hbar \left[\frac{(l \pm 1/2)(l \pm 1/2 + 1) + 3/4 - l(l+1)}{2(l \pm 1/2)(l \pm 1/2 + 1)} \right] = \pm \frac{m\hbar}{2l+1}$$

Suponha agora que H_B é muito mais importante que H_{IS}

A base 1 é a mais adequada pois $H_0 + H_B$ é diagonal nela

e

$$\langle H_B \rangle_{m \text{ emp}} = \frac{-e|B|\hbar}{2m_e c} (m_e + 2m_p)$$

pl. um dado l e p tinhamos uma degenerescência

$$(2l+1)(2p+1) = 2(2l+1)$$

Hb remove esta degenerescência de forma que degenerados são os estados com $m_l + 2m_s$ des

Como m_s só pode ser $\pm 1/2$ teremos

$$m_l + 1 = \textcircled{M} - 1$$

$\textcircled{M}$ precisa ser $m_l + 2$

Assim os estados $|m_l, 1/2\rangle$ são degenerados com os estados $|m_l+2, -1/2\rangle$

A perturbação $\vec{L} \cdot \vec{S} = L_z S_z + 1/2(L_+ S_- + L_- S_+)$

não pode conectá-los pois m_l e m_l+2 diferem de 2 e L_+ e L_- mudam m_l de 1

Assim temos que calcular termos do tipo

$$\langle \vec{L} \cdot \vec{S} \rangle_{m_{mp}} = \langle L_z S_z + 1/2(L_+ S_- + L_- S_+) \rangle_{m_{mp}}$$

$$= \frac{\hbar^2}{2} m_{mp} \quad \text{visto que} \quad \langle L_+ S_- \rangle = \langle L_- S_+ \rangle = 0$$

$$\text{Assim} \quad \langle H_{LS} \rangle_{m_{mp}} = \frac{\hbar^2 m_{mp}}{2 m_e c^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right\rangle$$

	interação dominante	quase bom	não bom	sempre bom
fraco B	H_{LS}	J^2 (ou $\vec{L} \cdot \vec{S}$)	L_z, S_z	L^2, S^2, J_z
forte B	H_B	L_z, S_z	$J^2 (\vec{L} \cdot \vec{S})$	

o que é fraco o que é forte?

compare $\frac{e\hbar B}{2m_e c}$ com $\left(\frac{1}{137}\right)^2 \frac{e^2}{a_0^2}$

se muito maior $\rightarrow$ forte
menor $\rightarrow$ fraco

Interação de Van der Waals

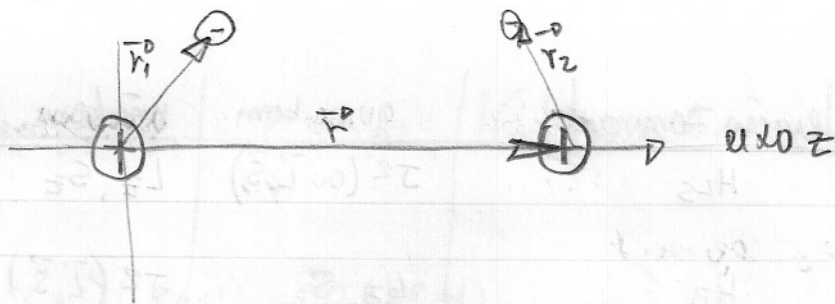


longo alcance entre 2 átomos de Hidrogênio em seus estados fundamentais



é possível mostrar que a interação é atrativa e vai com $\frac{1}{r^6}$ onde r é a distância entre eles

No trabalho



Escreva a Hamiltoniana H (considere os prótons fixos)

$$H = H_0 + V$$

onde

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2}$$

↓
energia cinética
dos elétrons

↓
atração próton-elétron (+ próximos)

$V =$ repulsão dos núcleos + atração elétron(longo) - núcleo
+ repulsão entre elétrons

ou seja

$$V = \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} - \frac{e^2}{|-\vec{r} - \vec{r}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_2 - (\vec{r}_1 - \vec{r})|}$$

$$= \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} - \frac{e^2}{|\vec{r} + \vec{r}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{r} + \vec{r}_2 - \vec{r}_1|}$$

A energia mais baixa de H_0 é simplesmente o produto das funções dos hidrogênios (que não interagem)

$$U_0^{(0)} = U_{100}^{(0)}(\vec{r}_1) U_{100}^{(0)}(\vec{r}_2)$$

p/ descobrirmos o comportamento p/ r grande,
vamos expandir V em potências de $\frac{r_i}{r}$

Lembre que

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} = \frac{1}{\sqrt{r^2 - 2\vec{r} \cdot \vec{r}_i + r_i^2}} = \frac{1}{r \sqrt{1 - 2\hat{r} \cdot \frac{\vec{r}_i}{r} + \left(\frac{r_i}{r}\right)^2}}$$

$$\approx \frac{1}{r} \frac{1}{1 - \hat{r} \cdot \frac{\vec{r}_i}{r}} = \frac{1}{r} \left(1 + \hat{r} \cdot \frac{\vec{r}_i}{r} \right) = \frac{1}{r} + \frac{\hat{r} \cdot \vec{r}_i}{r^2}$$

Assim temos ψ_0 (mixa em V)

• precisamos expandir em ordem superior

$$\frac{1}{\sqrt{1 - 2\hat{r} \cdot \frac{\vec{r}_i}{r} + \left(\frac{r_i}{r}\right)^2}} \rightarrow (1+x)^{-1/2} = 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{1+x}{x} \right) \Big|_{x=0}^{-3/2} + \frac{3}{4} \left(\frac{1+x}{x} \right) \Big|_{x=0}^{-5/2} \frac{x^2}{2!}$$

$$= 1 - \frac{x}{2} + \frac{3x^2}{8}$$

$$= 1 - \frac{1}{2} \left(-2\hat{r} \cdot \frac{\vec{r}_i}{r} + \left(\frac{r_i}{r}\right)^2 \right) + \frac{3}{8} \left(-2\hat{r} \cdot \frac{\vec{r}_i}{r} + \left(\frac{r_i}{r}\right)^2 \right)^2 = 1 + \frac{\hat{r} \cdot \vec{r}_i}{r} - \frac{1}{2} \left(\frac{r_i}{r}\right)^2 + \frac{3}{2} \left(\frac{\hat{r} \cdot \vec{r}_i}{r}\right)^2 + O\left(\frac{r_i}{r}\right)^3$$

Assim temos

$$V = -\frac{e^2}{r} \left(\frac{1}{2} \left(\frac{r_1}{r} \right)^2 + \frac{3}{2} \left(\frac{\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_1}{r} \right)^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{r_2}{r} \right)^2 + \frac{3}{2} \left(\frac{\vec{r}_2 \cdot \vec{r}_2}{r} \right)^2 \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left(\frac{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}{r} \right)^2 - \frac{3}{2} \left(\frac{\hat{r}_1 \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}{r} \right)^2 \right)$$

$$= -\frac{e^2}{r} \left(\frac{1}{2} \left(\frac{2 \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2}{r^2} \right) + \frac{3}{2} \left(\frac{2 (\hat{r}_1 \cdot \vec{r}_1) (\hat{r}_1 \cdot \vec{r}_2)}{r^2} \right) \right)$$

Só os
termos
curvados
do último
termo

$$= \frac{e^2}{r^3} \left[x_1 x_2 + y_1 y_2 + z_1 z_2 - 3 z_1 z_2 \right]$$

$$= \frac{e^2}{r^3} \left(x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2 z_1 z_2 \right) + O \left(\frac{1}{r^4} \right)$$

Jackson pag. 141

energia de interação entre dois dipolos

Acontece que qdo vamos fazer as contas em ordem
zero temos que

$$\left\langle U_{100}^{(0)}(\vec{r}_1) U_{100}^{(2)}(\vec{r}_2) \mid V \mid U_{100}^{(0)}(\vec{r}_1) U_{100}^{(0)}(\vec{r}_2) \right\rangle$$

$$\downarrow$$

$$l_1=0$$

$$m_1=0$$

$$\downarrow$$

$$l_2=0$$

$$m_2=0$$

$$\downarrow$$

ímpar em $x_1 x_2$

funções par

$$\therefore \langle \rangle = 0 //$$

Contribuições de 2º ordem

$$E^{(2)}(r) = \frac{e^4}{r^6} \sum_{k \neq 0} \frac{|\langle k^{(0)} | x_1 x_2 + y_1 y_2 - z_1 z_2 | 0^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

a interação varia com $\frac{1}{r^6}$ e é atrativa pois

(3) $E_0^{(0)} - E_k^{(0)}$ é sempre negativa