

**PGF5001 - MECÂNICA QUÂNTICA I (2010)**  
**Resolução Comentada da Lista de Problemas 4**  
*Eduardo T. D. Matsushita*

1. O tamanho finito do próton no átomo de hidrogênio é levado em conta quando o consideramos uma esfera de raio  $r_0$  que tem uma densidade de carga positiva e uniforme com carga total  $e$ . Nessas condições, a hamiltoniana do átomo de hidrogênio pode ser escrito da forma

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r} + V \equiv H_0 + V,$$

onde  $H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r}$  é a hamiltoniana não-perturbada e  $V$  é a correção devido ao tamanho finito do próton.

- (a) Pela Lei de Gauss,  $\oint_S \mathbf{E} \cdot d\mathbf{S} = 4\pi\rho_{\text{in}}$  determinamos o campo elétrico  $\mathbf{E} = E(r)\mathbf{e}_r$ ,

$$E(r) = \begin{cases} \frac{e}{r^2} & r > r_0 \\ \frac{e}{r_0^3}r & r < r_0. \end{cases}$$

A intensidade da força central,  $f(r) = -eE(r)$ , está relacionada com a energia potencial  $U(r)$  por

$$-\frac{\partial U}{\partial r}(r) = f(r).$$

Assim, segue que:

$$U(r) = \begin{cases} -\frac{e^2}{r} & r > r_0 \\ -\frac{e^2}{2r_0} \left(3 - \frac{r^2}{r_0^2}\right) & r < r_0. \end{cases}$$

Da expressão acima deduzimos a expressão da perturbação extraindo a interação coulombiana entre o elétron e o próton,  $V(r) = U(r) + e^2/r$ ,

$$\boxed{V(r) = \begin{cases} 0 & r > r_0 \\ -\frac{e^2}{2r_0} \left(3 - \frac{r^2}{r_0^2}\right) + \frac{e^2}{r} & r < r_0. \end{cases}} \quad (1)$$

- (b) Queremos uma expressão para o deslocamento em primeira ordem da energia,  $\Delta^{(1)}$  dos estados  $2s$  e dos estados  $2p$ . Observe que temos degenerescência nesse problema, ou seja, todos esses estados linearmente independentes possuem a mesma energia,

$$E_2^{(0)} = -\frac{e^2}{8a_0}.$$

Entretanto, a perturbação preserva a simetria da hamiltoniana, ou seja, por ser um potencial central comuta com  $\mathbf{L}^2$  e  $L_z$ . Nessas condições, a perturbação não conecta os vetores do sub-espaço degenerado de modo que podemos utilizar teoria de perturbação não-degenerada para determinar a expressão para o deslocamento em primeira ordem, isto é, podemos nos restringir ao sub-espaço de estados com mesmo  $l$  e  $m$ .

- Estados  $2s$  ( $n = 2$  e  $l = 0$ ): O deslocamento da energia para os estados  $2s$  é obtido de

$$\Delta_{20}^{(1)} = \langle 2s|V|2s \rangle = \langle 2, 0, 0|V|2, 0, 0 \rangle.$$

Podemos calcular esse elemento de matriz no espaço das posições, onde a função de onda associada ao vetor de estado  $|2, 0, 0\rangle$  é  $\psi_{200}(\mathbf{r}) = R_{20}(r)Y_{00}(\theta, \phi)$ . Assim, a expressão para o deslocamento é

$$\Delta_{20}^{(1)} = \int_0^\infty dr r^2 |R_{20}(r)|^2 V(r) = -\frac{e^2}{2a_0} \int_0^{r_0} dr a_0 r_0 |R_{20}(r)|^2 \left( \frac{3r^2}{r_0^2} - \frac{r^4}{r_0^4} - \frac{2r}{r_0} \right),$$

onde  $R_{20}(r) = (2a_0)^{-3/2}(2 - r/a_0)e^{-r/2a_0}$  é a parte radial da função de onda correspondente ao vetor de estado com  $n = 2$  e  $l = 0$ . Não é necessário resolver essa integral pois o exercício está pedindo apenas a expressão para o deslocamento. Entretanto, vamos reescrevê-la numa forma mais conveniente para poder interpretar posteriormente seu conteúdo físico no limite  $r_0 \ll a_0$ . Utilizando a forma explícita da função  $R_{20}(r)$ , da energia  $E_2^{(0)} = -e^2/8a_0$  e introduzindo a mudança de variável  $r = r_0 x$ , a expressão para  $\Delta_{20}^{(1)}$  pode ser colocada sob a forma:

$$\boxed{\frac{\Delta_{20}^{(1)}}{E_2^{(0)}} = \frac{1}{2} \left( \frac{r_0}{a_0} \right)^2 \int_0^1 dx \left( 2 - x \frac{r_0}{a_0} \right)^2 e^{-x \frac{r_0}{a_0}} (3x^2 - x^4 - 2x)}. \quad (2a)$$

- Estados  $2p$ : De modo análogo ao caso anterior, o deslocamento da energia para os estados  $2p$  é obtido de

$$\Delta_{21}^{(1)} = \langle 2p|V|2p \rangle = \langle 2, 1, m|V|2, 1, m \rangle.$$

Uma vez que a função de onda associada ao estado  $|2, 1, m\rangle$  é  $\psi_{21m}(\mathbf{r}) = R_{21}(r)Y_{1m}(\theta, \phi)$ , segue que

$$\Delta_{21}^{(1)} = -\frac{e^2}{2a_0} \int_0^{r_0} dr a_0 r_0 |R_{21}(r)|^2 \left( \frac{3r^2}{r_0^2} - \frac{r^4}{r_0^4} - \frac{2r}{r_0} \right),$$

onde  $R_{21}(r) = (2a_0)^{-3/2}(r/\sqrt{3}a_0)e^{-r/2a_0}$  é a parte radial da função de onda correspondente ao vetor de estado com  $n = 2$  e  $l = 1$ . Utilizando os mesmos procedimentos do caso anterior, podemos expressar o deslocamento  $\Delta_{21}^{(1)}$  da forma:

$$\boxed{\frac{\Delta_{21}^{(1)}}{E_2^{(0)}} = \frac{1}{6} \left( \frac{r_0}{a_0} \right)^4 \int_0^1 dx x^2 e^{-x \frac{r_0}{a_0}} (3x^2 - x^4 - 2x)}. \quad (2b)$$

- (c) No limite  $\frac{r_0}{a_0} \ll 1$ , as expressões anteriores se reduzem a:

$$\boxed{\frac{\Delta_{20}^{(1)}}{E_2^{(0)}} \approx -\frac{2}{5} \left( \frac{r_0}{a_0} \right)^2 \quad \text{e} \quad \frac{\Delta_{21}^{(1)}}{E_2^{(0)}} \approx -\frac{1}{140} \left( \frac{r_0}{a_0} \right)^4}. \quad (3)$$

Analisando os resultados obtidos, facilmente verificamos que os estados  $2s$  são mais afetados pela perturbação do que os estados  $2p$ . Isso ocorre porque a órbita eletrônica dos estados com momento angular  $l = 0$  é mais próxima do núcleo do que as órbitas associadas aos estados com  $l \neq 0$ . Quanto maior o momento angular orbital do elétron, mais afastado do núcleo ele estará, pois o potencial centrífugo repulsivo é proporcional a  $l(l + 1)$ .

2. Vamos considerar uma partícula de massa  $m$  e carga  $e$  que se move no plano sob a ação de um potencial de oscilador harmônico isotrópico e de um campo magnético constante perpendicular ao plano. A hamiltoniana do sistema é dada por:

$$H = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}(x^2 + y^2) - gL_z,$$

onde  $g \equiv \frac{eB_0}{2mc}$ . Consideraremos o termo dependente do campo magnético como sendo a perturbação, ou seja,

$$H_0 = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}(x^2 + y^2) \quad \text{e} \quad V = -gL_z.$$

- (a) Note que a hamiltoniana não-perturbada,  $H_0$ , descreve um sistema **composto** por dois osciladores harmônicos unidimensionais independentes,

$$H_0 = H_0^{(x)} + H_0^{(y)}.$$

Sejam  $|n_x\rangle$  e  $|n_y\rangle$  auto-estados de  $H_0^{(x)}$  e  $H_0^{(y)}$ , respectivamente,

$$H_0^{(x)}|n_x\rangle = \hbar\omega \left( n_x + \frac{1}{2} \right) |n_x\rangle \quad \text{e} \quad H_0^{(y)}|n_y\rangle = \hbar\omega \left( n_y + \frac{1}{2} \right) |n_y\rangle,$$

com  $n_i = 0, 1, 2, \dots$ ,  $i = x, y$ . Nessas condições, os auto-estados de  $H_0$  são dados pelo produto tensorial dos auto-estados de  $H_0^{(x)}$  com os de  $H_0^{(y)}$ , ou seja,

$$|n_x\rangle \otimes |n_y\rangle \equiv |n_x, n_y\rangle,$$

de modo que,

$$H_0|n_x, n_y\rangle = \hbar\omega (n_x + n_y + 1) |n_x, n_y\rangle.$$

Assim é fácil verificar que os seis auto-estados não-perturbados de mais baixa energia são:

$$\boxed{|0, 0\rangle, |0, 1\rangle, |1, 0\rangle, |0, 2\rangle, |2, 0\rangle, |1, 1\rangle.} \quad (4)$$

O estado  $|0, 0\rangle$  possui energia igual a  $\hbar\omega$ . Os estados  $|0, 1\rangle$  e  $|1, 0\rangle$  são degenerados e possuem energia igual a  $2\hbar\omega$ . Os estados  $|0, 2\rangle$ ,  $|2, 0\rangle$  e  $|1, 1\rangle$  também são degenerados e possuem energia igual a  $3\hbar\omega$ .

- (b) A energia de excitação de um estado é definida pela diferença da energia desse estado com a do estado fundamental. Nessas condições, os três estados degenerados com energia de excitação igual a  $2\hbar\omega$  são  $|0, 2\rangle$ ,  $|2, 0\rangle$  e  $|1, 1\rangle$ , que formam o sub-espaço degenerado associado à energia  $E_D^{(0)} = 3\hbar\omega$ . Para determinar os vetores de estado de ordem zero, que denotaremos por  $|l^{(0)}\rangle$ , e as correções de 1ª ordem do nível de energia, que denotaremos por  $\Delta_l^{(1)}$ , devemos diagonalizar a restrição de  $V = -gL_z$  a esse sub-espaço degenerado,

$$P_D V P_D |l^{(0)}\rangle = \Delta_l^{(1)} |l^{(0)}\rangle.$$

Para calcular a restrição da perturbação ao sub-espaço degenerado, é conveniente expressarmos o operador  $L_z$  em termos dos operadores de criação e aniquilação de quanta de oscilador. Uma vez que:

$$L_z = xp_y - yp_x,$$

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a_x^\dagger + a_x), \quad p_x = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}(a_x^\dagger - a_x),$$

e

$$y = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a_y^\dagger + a_y), \quad p_y = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}(a_y^\dagger - a_y),$$

obtemos:

$$L_z = -i\hbar(a_x^\dagger a_y - a_y^\dagger a_x).$$

Assim, o elemento de matriz  $\langle n'_x, n'_y | -gL_z | n_x, n_y \rangle$  tem a forma explícita:

$$\langle n'_x, n'_y | -gL_z | n_x, n_y \rangle = -i\hbar g \sqrt{n_x(n_y + 1)} \delta_{n'_x, n_x - 1} \delta_{n'_y, n_y + 1} + i\hbar g \sqrt{n_y(n_x + 1)} \delta_{n'_x, n_x + 1} \delta_{n'_y, n_y - 1},$$

de modo que o problema de autovalores para a restrição da perturbação ao sub-espaço degenerado é:

$$i\hbar g \sqrt{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \langle 1, 1 | l^{(0)} \rangle \\ \langle 0, 2 | l^{(0)} \rangle \\ \langle 2, 0 | l^{(0)} \rangle \end{bmatrix} = \Delta_l^{(1)} \begin{bmatrix} \langle 1, 1 | l^{(0)} \rangle \\ \langle 0, 2 | l^{(0)} \rangle \\ \langle 2, 0 | l^{(0)} \rangle \end{bmatrix}.$$

Do sistema linear homogêneo acima segue a equação característica:

$$\Delta_l^{(1)} (\Delta_l^{(1)2} - 4\hbar^2 g^2) = 0,$$

cujas soluções são as correções de 1ª ordem da energia:

$$\boxed{\Delta_l^{(1)} = 0, \quad \Delta_l^{(1)} = 2\hbar g \quad \text{e} \quad \Delta_l^{(1)} = -2\hbar g.} \quad (5)$$

Autovetores:

- $\Delta_l^{(1)} = 0$ : O problema de autovalores é

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \langle 1, 1|l^{(0)} \rangle \\ \langle 0, 2|l^{(0)} \rangle \\ \langle 2, 0|l^{(0)} \rangle \end{bmatrix} = 0,$$

de onde identificamos o sistema:

$$\begin{cases} \langle 0, 2|l^{(0)} \rangle - \langle 2, 0|l^{(0)} \rangle = 0 \\ \langle 1, 1|l^{(0)} \rangle = 0 \\ |\langle 1, 1|l^{(0)} \rangle|^2 + |\langle 0, 2|l^{(0)} \rangle|^2 + |\langle 2, 0|l^{(0)} \rangle|^2 = 1 \quad (\text{normalização}) \end{cases}.$$

Escolhemos a fase de modo que:

$$|l^{(0)} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0, 2 \rangle + |2, 0 \rangle).$$

- $\Delta_l^{(1)} = 2\hbar g$ : O problema de autovalores é

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \langle 1, 1|l^{(0)} \rangle \\ \langle 0, 2|l^{(0)} \rangle \\ \langle 2, 0|l^{(0)} \rangle \end{bmatrix} = -i\sqrt{2} \begin{bmatrix} \langle 1, 1|l^{(0)} \rangle \\ \langle 0, 2|l^{(0)} \rangle \\ \langle 2, 0|l^{(0)} \rangle \end{bmatrix},$$

de onde identificamos o sistema:

$$\begin{cases} \langle 0, 2|l^{(0)} \rangle - \langle 2, 0|l^{(0)} \rangle = -i\sqrt{2}\langle 1, 1|l^{(0)} \rangle \\ \langle 1, 1|l^{(0)} \rangle = i\sqrt{2}\langle 0, 2|l^{(0)} \rangle = -i\sqrt{2}\langle 2, 0|l^{(0)} \rangle \\ |\langle 1, 1|l^{(0)} \rangle|^2 + |\langle 0, 2|l^{(0)} \rangle|^2 + |\langle 2, 0|l^{(0)} \rangle|^2 = 1 \quad (\text{normalização}) \end{cases}.$$

Escolhemos a fase de modo que:

$$|l^{(0)} \rangle = \frac{1}{2}(-i\sqrt{2}|1, 1 \rangle - |0, 2 \rangle + |2, 0 \rangle).$$

- $\Delta_l^{(1)} = -2\hbar g$ : O problema de autovalores é

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \langle 1, 1|l^{(0)} \rangle \\ \langle 0, 2|l^{(0)} \rangle \\ \langle 2, 0|l^{(0)} \rangle \end{bmatrix} = i\sqrt{2} \begin{bmatrix} \langle 1, 1|l^{(0)} \rangle \\ \langle 0, 2|l^{(0)} \rangle \\ \langle 2, 0|l^{(0)} \rangle \end{bmatrix},$$

de onde identificamos o sistema:

$$\begin{cases} \langle 0, 2|l^{(0)} \rangle - \langle 2, 0|l^{(0)} \rangle = i\sqrt{2}\langle 1, 1|l^{(0)} \rangle \\ \langle 1, 1|l^{(0)} \rangle = -i\sqrt{2}\langle 0, 2|l^{(0)} \rangle = i\sqrt{2}\langle 2, 0|l^{(0)} \rangle \\ |\langle 1, 1|l^{(0)} \rangle|^2 + |\langle 0, 2|l^{(0)} \rangle|^2 + |\langle 2, 0|l^{(0)} \rangle|^2 = 1 \quad (\text{normalização}) \end{cases}.$$

Escolhemos a fase de modo que:

$$|l^{(0)} \rangle = \frac{1}{2}(i\sqrt{2}|1, 1 \rangle - |0, 2 \rangle + |2, 0 \rangle).$$

Logo:

$$\boxed{E_D^{(0)} \quad \rightarrow \quad |l^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0, 2\rangle + |2, 0\rangle)} \quad (6a)$$

$$\boxed{E_D^{(0)} + 2\hbar g \quad \rightarrow \quad |l^{(0)}\rangle = \frac{1}{2}(-i\sqrt{2}|1, 1\rangle - |0, 2\rangle + |2, 0\rangle)} \quad (6b)$$

$$\boxed{E_D^{(0)} - 2\hbar g \quad \rightarrow \quad |l^{(0)}\rangle = \frac{1}{2}(i\sqrt{2}|1, 1\rangle - |0, 2\rangle + |2, 0\rangle)}. \quad (6c)$$

Note que o nível de energia degenerado  $E_D^{(0)} = 3\hbar\omega$  é quebrado em três níveis distintos:  $E_D^{(0)}$ ,  $E_D^{(0)} + 2\hbar g$  e  $E_D^{(0)} - 2\hbar g$ , ou seja, a perturbação remove a degenerescência.

(c) Para checar se o operador  $L_z$  comuta com a hamiltoniana precisamos calcular o comutador:

$$[L_z, H_0],$$

com  $L_z = -i\hbar(a_x^\dagger a_y - a_y^\dagger a_x)$  e  $H_0 = \hbar\omega(n_x + n_y + 1)$ ,  $n_x = a_x^\dagger a_x$ ,  $n_y = a_y^\dagger a_y$ . Mais explicitamente temos:

$$\begin{aligned} [L_z, H_0] &= -i\hbar^2\omega[a_x^\dagger a_y - a_y^\dagger a_x, n_x + n_y + 1] \\ &= -i\hbar^2\omega([a_x^\dagger a_y, n_x] + [a_x^\dagger a_y, n_y] - [a_y^\dagger a_x, n_x] - [a_y^\dagger a_x, n_y]) \\ &= -i\hbar^2\omega(-a_x^\dagger a_y + a_x^\dagger a_y - a_y^\dagger a_x + a_y^\dagger a_x) = 0, \end{aligned}$$

onde utilizamos o fato de que operadores que atuam num subsistema comutam com os que atuam no outro subsistema e as relações de comutação  $[a_i^\dagger, n_i] = -a_i^\dagger$  e  $[a_i, n_i] = a_i$ . Logo:

$$\boxed{[L_z, H_0] = 0.} \quad (7)$$

Note que as ações do operador  $L_z$  nos vetores de estado que formam o sub-espço degenerado são:

$$L_z|1, 1\rangle = -i\hbar\sqrt{2}(|2, 0\rangle - |0, 2\rangle), \quad L_z|0, 2\rangle = -i\hbar\sqrt{2}|1, 1\rangle, \quad L_z|2, 0\rangle = i\hbar\sqrt{2}|1, 1\rangle.$$

Com auxílio dessas relações facilmente verificamos que os auto-estados do item (b) são auto-estados de  $L_z$ ,

$$\boxed{|l^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0, 2\rangle + |2, 0\rangle) \quad \rightarrow \quad L_z|l^{(0)}\rangle = 0,} \quad (8a)$$

$$\boxed{|l^{(0)}\rangle = \frac{1}{2}(-i\sqrt{2}|1, 1\rangle - |0, 2\rangle + |2, 0\rangle) \quad \rightarrow \quad L_z|l^{(0)}\rangle = -2\hbar|l^{(0)}\rangle} \quad (8b)$$

e

$$\boxed{|l^{(0)}\rangle = \frac{1}{2}(i\sqrt{2}|1, 1\rangle - |0, 2\rangle + |2, 0\rangle) \quad \rightarrow \quad L_z|l^{(0)}\rangle = 2\hbar|l^{(0)}\rangle.} \quad (8c)$$

Os autovetores são 0,  $-2\hbar$  e  $2\hbar$ , respectivamente.

3. A hamiltoniana de duas partículas de spin 1/2 é igual a,

$$H = \frac{A}{\hbar^2} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \frac{2\mu_1 B}{\hbar} S_{1z},$$

onde  $\mu_1$  é o momento magnético da partícula 1. Vamos considerar o primeiro termo como a hamiltoniana não-perturbada e o segundo termo como a perturbação.

(a) O spin total do sistema composto é dado por,

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 \otimes \mathbf{1}_2 + \mathbf{1}_1 \otimes \mathbf{S}_2.$$

Da relação acima decorre

$$\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{1}{2}(\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_1^2 - \mathbf{S}_2^2),$$

de modo que a hamiltoniana não-perturbada pode ser reescrita como

$$H_0 = \frac{A}{2\hbar^2}(\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_1^2 - \mathbf{S}_2^2).$$

Assim, verificamos que a representação de  $H_0$  é diagonal na base formada pelos vetores  $|1/2, 1/2; s, m_s\rangle$ , em que as representações de  $\mathbf{S}_1^2$ ,  $\mathbf{S}_2^2$ ,  $\mathbf{S}^2$  e  $S_z$  são diagonais,

$$H_0|1/2, 1/2; s, m_s\rangle = \frac{A}{2} \left[ s(s+1) - \frac{3}{2} \right] |1/2, 1/2; s, m_s\rangle.$$

Note que os estados com  $s = 1$  e  $m_s = -1, 0, 1$  (tripletto) são degenerados e possuem energia igual a  $\frac{A}{4}$ . Já o estado com  $s = 0$  e  $m_s = 0$  (singleto) tem energia igual a  $-\frac{3A}{4}$ . Na tabela abaixo resumimos os resultados obtidos:

	Vetores de Estado	Energia
Tripletto	$ 1/2, 1/2; 1, 1\rangle$	$\frac{A}{4}$
	$ 1/2, 1/2; 1, 0\rangle$	
	$ 1/2, 1/2; 1, -1\rangle$	
Singleto	$ 1/2, 1/2; 0, 0\rangle$	$-\frac{3A}{4}$

(b) Queremos determinar para o estado singleto (não-degenerado) a energia até segunda ordem em teoria de perturbação. Vamos começar com a correção de primeira ordem,

$$\Delta^{(1)} = \langle 1/2, 1/2; 0, 0 | V | 1/2, 1/2; 0, 0 \rangle = \frac{2\mu_1 B}{\hbar} \langle 1/2, 1/2; 0, 0 | S_{1z} | 1/2, 1/2; 0, 0 \rangle.$$

Para calcular explicitamente esse elemento de matriz devemos utilizar a expansão do estado singleto na base produto tensorial,  $\{|m_1\rangle_1 \otimes |m_2\rangle_2\}$ ,  $m_i = \pm 1/2$ , pois sabemos como o operador  $S_{1z}$  atua nos vetores dessa base,

$$S_{1z}|m_1\rangle_1 \otimes |m_2\rangle_2 = \hbar m_1 |m_1\rangle_1 \otimes |m_2\rangle_2.$$

Nessas condições temos

$$\begin{aligned}
S_{1z}|1/2, 1/2; 0, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(S_{1z}|+\rangle_1 \otimes |-\rangle_2 - S_{1z}|-\rangle_1 \otimes |+\rangle_2) \\
&= \frac{\hbar}{2\sqrt{2}}(|+\rangle_1 \otimes |-\rangle_2 + |-\rangle_1 \otimes |+\rangle_2) \\
&= \frac{\hbar}{2}|1/2, 1/2; 1, 0\rangle,
\end{aligned}$$

onde utilizamos o fato que  $|1/2, 1/2; 1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle_1 \otimes |-\rangle_2 + |-\rangle_1 \otimes |+\rangle_2)$ . Dessa maneira verificamos que o vetor  $S_{1z}|1/2, 1/2; 0, 0\rangle$  é igual ao estado  $|1/2, 1/2; 1, 0\rangle$  que pertence ao tripleto e que é ortogonal ao estado singlete. Como consequência, a correção de primeira ordem é identicamente zero,

$$\boxed{\Delta^{(1)} = \langle 1/2, 1/2; 0, 0 | 1/2, 1/2; 1, 0 \rangle = 0.} \quad (9)$$

Agora calcularemos a correção de segunda ordem,

$$\begin{aligned}
\Delta^{(2)} &= \langle 1/2, 1/2; 0, 0 | V \frac{Q_{(0,0)}}{-\frac{3A}{4} - H_0} V | 1/2, 1/2; 0, 0 \rangle \\
&= \frac{4\mu_1^2 B^2}{\hbar^2} \langle 1/2, 1/2; 0, 0 | S_{1z} \frac{Q_{(0,0)}}{-\frac{3A}{4} - H_0} S_{1z} | 1/2, 1/2; 0, 0 \rangle,
\end{aligned}$$

onde  $Q_{(0,0)} = \sum_{m_s=-1,0,1} |1/2, 1/2; 1, m_s\rangle \langle 1/2, 1/2; 1, m_s|$  é o projetor no sub-espaço complementar (estados tripleto, energia  $A/4$ ). Assim,

$$\Delta^{(2)} = -\frac{4\mu_1^2 B^2}{\hbar^2} \sum_{m_s=-1,0,1} \frac{|\langle 1/2, 1/2; 0, 0 | S_{1z} | 1/2, 1/2; 1, m_s \rangle|^2}{A} = -\frac{\mu_1^2 B^2}{A},$$

$$\boxed{\Delta^{(2)} = -\frac{\mu_1^2 B^2}{A}.} \quad (10)$$

Logo, até segunda ordem em teoria de perturbação, a energia do estado singlete é dado por:

$$\boxed{E_{(0,0)} = -\frac{3A}{4} - \frac{\mu_1^2 B^2}{A}.} \quad (11)$$

- (c) Vamos determinar para os estados degenerados os autovetores em ordem zero e a energia em primeira ordem em teoria de perturbação. Sabemos que os vetores de estado de ordem zero e as correções de 1ª ordem do nível de energia resultam da diagonalização da restrição de  $V = \frac{2\mu_1 B}{\hbar} S_{1z}$  no sub-espaço degenerado,

$$P_D V P_D |l^{(0)}\rangle = \Delta_l^{(1)} |l^{(0)}\rangle.$$



Com auxílio das expansões na base produto tensorial dos estados que formam o tripleto,

$$\begin{aligned} |1/2, 1/2; 1, 1\rangle &= |+\rangle_1 \otimes |+\rangle_2, \\ |1/2, 1/2; 1, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle_1 \otimes |-\rangle_2 + |-\rangle_1 \otimes |+\rangle_2), \\ |1/2, 1/2; 1, -1\rangle &= |-\rangle_1 \otimes |-\rangle_2, \end{aligned}$$

verificamos que os elementos de matriz diagonais

$$\langle 1/2, 1/2; 1, \pm 1 | V | 1/2, 1/2; 1, \pm 1 \rangle = \pm \mu_1 B$$

são os únicos dois elementos não-nulos da restrição de  $V$  no sub-espaço degenerado, evidenciando a sua estrutura diagonal nessa representação. Consequentemente, é imediato que as três correções de 1ª ordem no nível de energia são:

$$\boxed{\Delta_l^{(1)} = \mu_1 B, \quad \Delta_l^{(1)} = 0 \quad \text{e} \quad \Delta_l^{(1)} = -\mu_1 B.} \quad (12)$$

Além disso, os vetores de estado de ordem zero são os próprios vetores que compõem o tripleto:

$$\boxed{\frac{A}{4} + \mu_1 B \quad \rightarrow \quad |l^{(0)}\rangle = |1/2, 1/2; 1, 1\rangle} \quad (13a)$$

$$\boxed{\frac{A}{4} \quad \rightarrow \quad |l^{(0)}\rangle = |1/2, 1/2; 1, 0\rangle} \quad (13b)$$

$$\boxed{\frac{A}{4} - \mu_1 B \quad \rightarrow \quad |l^{(0)}\rangle = |1/2, 1/2; 1, -1\rangle.} \quad (13c)$$

- (d) Vamos determinar exatamente os autovalores e autovetores de  $H$ . Para isto vamos escrever a representação de  $H$  na base  $\{|1/2, 1/2; s, m_s\rangle\}$ ,

$$H = \begin{bmatrix} -\frac{3A}{4} & \mu_1 B & 0 & 0 \\ \mu_1 B & \frac{A}{4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{A}{4} + \mu_1 B & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{A}{4} - \mu_1 B \end{bmatrix},$$

onde adotamos o ordenamento  $\{(0, 0), (1, 0), (1, 1), (1, -1)\}$  para a base. Analisando a estrutura da matriz já identificamos dois autovalores e os respectivos autovetores:

$$\boxed{E_1 = \frac{A}{4} + \mu_1 B \quad \rightarrow \quad |1/2, 1/2; 1, 1\rangle} \quad (14a)$$

$$\boxed{E_2 = \frac{A}{4} - \mu_1 B \quad \rightarrow \quad |1/2, 1/2; 1, -1\rangle.} \quad (14b)$$

Agora nos resta diagonalizar o bloco bidimensional associado ao sub-espaço gerado pelos vetores  $|1/2, 1/2; 0, 0\rangle$  e  $|1/2, 1/2; 1, 0\rangle$ . Sem detalhar os cálculos identificamos:

$$E_3 = -\frac{A}{4} - \sqrt{\frac{A^2}{4} + \mu_1^2 B^2} \rightarrow \frac{(A + \sqrt{A^2 + 4\mu_1^2 B^2})|1/2, 1/2; 0, 0\rangle - 2\mu_1 B|1/2, 1/2; 1, 0\rangle}{\sqrt{(A + \sqrt{A^2 + 4\mu_1^2 B^2})^2 + 4\mu_1^2 B^2}} \quad (14c)$$

$$E_4 = -\frac{A}{4} + \sqrt{\frac{A^2}{4} + \mu_1^2 B^2} \rightarrow \frac{(-A + \sqrt{A^2 + 4\mu_1^2 B^2})|1/2, 1/2; 0, 0\rangle + 2\mu_1 B|1/2, 1/2; 1, 0\rangle}{\sqrt{(-A + \sqrt{A^2 + 4\mu_1^2 B^2})^2 + 4\mu_1^2 B^2}}. \quad (14d)$$

**Comparação com os resultados obtidos em teoria de perturbação:** Facilmente notamos que as energias  $E_1$  e  $E_2$  e os respectivos auto-estados, todos exatos, são idênticos aos resultados obtidos em (c) utilizando teoria de perturbação degenerada. Tal resultado era esperado uma vez que a restrição da perturbação  $V$  no sub-espaço bidimensional gerado pelos vetores de estado  $|1/2, 1/2; 1, 1\rangle$  e  $|1/2, 1/2; 1, -1\rangle$  é diagonal. Considere agora a energia  $E_3$ . Podemos reescrevê-la da forma:

$$E_3 = -\frac{A}{4} - \frac{A}{2} \sqrt{1 + \frac{4\mu_1^2 B^2}{A^2}}.$$

Expandindo a raiz quadrada até primeira ordem,  $\sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{x}{2}$ , segue

$$E_3 \approx -\frac{3A}{4} - \frac{\mu_1^2 B^2}{A},$$

coincidindo com a energia do estado singleto corrigida até 2ª ordem em teoria de perturbação. Expandindo de modo análogo a energia  $E_4$  temos:

$$E_4 \approx \frac{A}{4} + \frac{\mu_1^2 B^2}{A}.$$

Observe que a correção em primeira ordem para a energia do estado  $|1/2, 1/2; 1, 0\rangle$  é nula. Para comparar com a expansão anterior devemos prosseguir uma ordem acima em teoria de perturbação. Entretanto, como as correções de 1ª ordem já eliminaram a degenerescência, segue que a correção de 2ª ordem para esse estado é obtido de:

$$\begin{aligned} \Delta^{(2)} &= \langle 1/2, 1/2; 1, 0 | V \frac{Q_D}{\frac{A}{4} - H_0} V | 1/2, 1/2; 1, 0 \rangle \\ &= \frac{4\mu_1^2 B^2}{\hbar^2} \langle 1/2, 1/2; 1, 0 | S_{1z} \frac{Q_D}{\frac{A}{4} - H_0} S_{1z} | 1/2, 1/2; 1, 0 \rangle, \end{aligned}$$

onde  $Q_D = |1/2, 1/2; 0, 0\rangle\langle 1/2, 1/2; 0, 0|$  é o projetor no complemento do sub-espaço degenerado inicial. Assim:

$$\Delta^{(2)} = \frac{4\mu_1^2 B^2}{\hbar^2} \frac{|\langle 1/2, 1/2; 1, 0 | S_{1z} | 1/2, 1/2; 0, 0 \rangle|^2}{A}$$

e portanto

$$\boxed{\Delta^{(2)} = \frac{\mu_1^2 B^2}{A}}. \quad (15)$$

Logo, a energia corrigida até segunda ordem para o estado com  $s = 1$  e  $m = 0$  é:

$$\boxed{E_{(1,0)} = \frac{A}{4} + \frac{\mu_1^2 B^2}{A}}, \quad (16)$$

que é igual a expansão da energia exata  $E_4$ .

4. A hamiltoniana de um elétron no átomo de hidrogênio incluindo o termo de acoplamento spin-órbita é dada por

$$H = \left( \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_c(r) \right) \otimes 1_S + \frac{1}{2m_e^2 c^2 r} \frac{dV_c}{dr}(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \equiv H_0 + H_{LS},$$

onde o primeiro termo é a hamiltoniana de um elétron no campo coulombiano do próton que age trivialmente no espaço de spin do elétron. Trataremos os efeitos da interação spin-órbita nos níveis de energia do elétron nos estados  $2p$  em mais baixa ordem em teoria de perturbação.

Os estados  $2p$  ( $n = 2$  e  $l = 1$ ) são autovetores de  $H_0$  que, na representação onde  $L_z$  e  $S_z$  são diagonais, são dados por:

$$|2, 1, m_l, 1/2, m_s\rangle,$$

cuja energia é dada por  $E_2^{(0)} = -\frac{e^2}{8a_0}$ ,

$$H_0 |2, 1, m_l, 1/2, m_s\rangle = E_2^{(0)} |2, 1, m_l, 1/2, m_s\rangle.$$

Note que energia é degenerada pois ela é a mesma para os estados com  $m_l = -1, 0, 1$  e  $m_s = \pm 1/2$ , ou seja, temos 6 estados linearmente independentes com esse mesmo valor de energia.

Por outro lado, o termo de acoplamento spin-órbita pode ser escrito sob a forma

$$H_{LS} = \frac{1}{4m_e^2 c^2 r} \frac{dV_c}{dr}(r) (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2),$$

onde utilizamos o fato de que  $\mathbf{J} = \mathbf{L} \otimes 1_S + 1_L \otimes \mathbf{S}$ . Para determinar as correções de primeira ordem na energia devemos diagonalizar a restrição de  $H_{LS}$  no sub-espaço degenerado  $\{|2, 1, m_l, 1/2, m_s\rangle\}$ . De fato é fácil notar que a matriz que representa a restrição de  $H_{LS}$  no sub-espaço degenerado não é diagonal pois  $\mathbf{J}^2$  não comuta com  $L_z$  e com  $S_z$ . Entretanto, essa restrição pode ser diagonalizada pela transformação unitária que diagonaliza  $\mathbf{J}^2$  e define uma base formada pelos vetores

$$|2, 1, 1/2; j, m_j\rangle = \sum_{m_l, m_s} C_{m_l m_s m_j}^{1 \ 1/2 \ j} |2, 1, m_l, 1/2, m_s\rangle,$$

com  $j = 1/2, 3/2$  e  $C_{m_l m_s m_j}^{1 \ 1/2 \ j}$  sendo os coeficientes de Clebsch-Gordan. Observe que os vetores  $|2, 1, 1/2; j, m_j\rangle$  são autovetores do termo de acoplamento spin-órbita,

$$H_{LS}|2, 1, 1/2; j, m_j\rangle = \frac{\hbar^2}{4m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV_c}{dr}(r) \left[ j(j+1) - \frac{11}{4} \right] |2, 1, 1/2; j, m_j\rangle.$$

Nessas condições, as correções de mais baixa ordem para as energias dos estados  $2p$  são os elementos da diagonal principal da representação de  $H_{LS}$  na base  $\{|2, 1, 1/2; j, m_j\rangle\}$ :

$$\Delta_{21j}^{(1)} = \langle 2, 1, 1/2; j, m_j | H_{LS} | 2, 1, 1/2; j, m_j \rangle = \frac{\hbar^2}{4m_e^2 c^2} \left[ j(j+1) - \frac{11}{4} \right] \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV_c}{dr}(r) \right\rangle_{2,1},$$

onde o último termo é a integral radial que pode ser facilmente resolvida,

$$\left\langle \frac{1}{r} \frac{dV_c}{dr}(r) \right\rangle_{2,1} = \int_0^\infty dr r^2 |R_{21}(r)|^2 \frac{1}{r} \frac{dV_c}{dr}(r) = \frac{e^2}{24a_0^3},$$

onde utilizamos o fato de que  $V_c(r) = -e^2/r$  e  $R_{21}(r) = (2a_0)^{-3/2}(r/\sqrt{3}a_0)e^{-r/2a_0}$ , e consequentemente

$$\Delta_{21j}^{(1)} = \frac{e^4}{96m_e c^2 a_0^2} \left[ j(j+1) - \frac{11}{4} \right],$$

para  $j = 1/2$  e  $j = 3/2$ . Mais explicitamente:

$$\Delta_{21\frac{1}{2}}^{(1)} = -\frac{e^4}{48m_e c^2 a_0^2} \quad \text{e} \quad \Delta_{21\frac{3}{2}}^{(1)} = \frac{e^4}{96m_e c^2 a_0^2}.$$

**Finalmente**, obtemos as energias dos estados  $2p$  em ordem mais baixa em teoria de perturbação:

$$\boxed{E_{21\frac{1}{2}} = E_2^{(0)} - \frac{e^4}{48m_e c^2 a_0^2} = E_2^{(0)} \left( 1 + \frac{\alpha^2}{6} \right)} \quad (17a)$$

e

$$\boxed{E_{21\frac{3}{2}} = E_2^{(0)} + \frac{e^4}{96m_e c^2 a_0^2} = E_2^{(0)} \left( 1 - \frac{\alpha^2}{12} \right)}, \quad (17b)$$

onde

$$\alpha \equiv \frac{\hbar}{m_e c a_0} \approx \frac{1}{137}$$

é a **constante de estrutura fina**. Concluimos assim que a interação spin-órbita quebra os estados  $2p$  em dois níveis, associados respectivamente aos valores  $j = 1/2$  e  $j = 3/2$  do momento angular total. Em notação espectroscópica representamos esses níveis como  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$ , respectivamente.