Teoria de Perturbação indep. do tempo

Objetivo: resolver $H\psi = E\psi$, qdo

$$H = \underset{\uparrow}{H^0} + H'$$

sei tudo — "pequena" influência em H_0, ou perturbação

Caminho:
- T.P. p/ estados ñ degenerados
- T.P. " " degenerados : exemplos
- aplicação no hidrogênico { estrutura fina e hiperfina

Exemplo da problemática:

$$H = \underbrace{\frac{p^2}{2m} + \frac{-e^2}{r}}_{\simeq eV} \underbrace{- \vec{\mu}_B \cdot \vec{B}}_{\simeq 10^{-4} eV} \equiv H_0 + H'$$

1S

A - níveis não degenerados

Vamos formular assim: $H = H^0 + \lambda H'$

parâmetro de controle p/ expansão em série; uma "bandeirinha".

Queremos $H\psi_n = E_n \psi_n$

correções no n-ésimo nível

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots$$

$$\psi_n = \psi_n^0 + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \cdots$$

Então, subst. $(H_0 + \lambda H')(\psi_n^0 + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \cdots) =$

$$\left(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots\right)\left(\psi_n^0 + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \cdots\right)$$

Organizando em potências de λ:

$$H^0 \psi_n^{(0)} + \lambda\left(H^0 \psi_n^{(1)} + H' \psi_n^{(0)}\right) + \lambda^2\left(H^0 \psi_n^{(2)} + H' \psi_n^{(1)}\right) + \cdots =$$

$$= E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} + \lambda\left(E_n^{(0)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(0)}\right) + \lambda^2\left(E_n^{(0)} \psi_n^{(2)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(2)} \psi_n^{(0)}\right) + \cdots$$

Como λ é $\forall$, igualamos os coeficientes de λ:

ordem λ^0: $\quad H^0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}$

ordem λ^1: $\quad H^0 \psi_n^{(1)} + H' \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(0)}$

⋮

1ª ordem

reescrevendo a ordem λ^1:

$$\left(H^0 - E_n^{(0)}\right) \psi_n^{(1)} = \left(E_n^{(1)} - H'\right) \psi_n^{(0)}$$

como $\{\psi_n^{(0)}\}$ é completo ($\Leftarrow$ autofunç de H_0)

posso escrever $\psi_n^{(1)}$ como:

$$\psi_n^{(1)} = \sum_m C_m \psi_m^{(0)}$$

Subst. acima p/ encontrar os C_m:

$$\left(H^0 - E_n^{(0)}\right) \sum_m C_m \psi_m^{(0)} = \left(E_n^{(1)} - H'\right) \psi_n^{(0)}$$

$$\sum_m C_m \left(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}\right) \psi_m^{(0)} = \left(E_n^{(1)} - H'\right) \psi_n^{(0)}$$

lembre-se, queremos extrair $E_n^{(1)}$ e C_m

a) multiplico por $\psi_n^{(0)*}$ e integro:

$$\sum_m C_m \left(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}\right) \underbrace{\int \psi_n^{(0)*} \psi_m^{(0)} dx}_{\delta_{n,m}} = \int \psi_n^{(0)*} \left(E_n^{(1)} - H'\right) \psi_n^{(0)} dx$$

o lado esquerdo é nulo, já que p/ $m=n$ $E_m^{(0)}-E_n^{(0)}=0$

$$0 = \int \psi_n^{(0)*} E_n^{(1)} \psi_n^{(0)} dx - \int \psi_n^{(0)*} H' \psi_n^{(0)} dx$$

$$\Rightarrow \quad \underline{E_n^{(1)} = \int \psi_n^{(0)*} H' \psi_n^{(0)} \equiv \langle \psi_n^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle}$$

Veja que a correção de 1ª ordem é o valor esperado da perturbação no nível a ser corrigido.

b) multiplico por $\psi_\ell^{(0)}$ p/ $\ell \neq n$:

$$\sum_m C_m (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \underbrace{\int \psi_\ell^{(0)*} \psi_m^{(0)} dx}_{\delta_{\ell m}} = \int \psi_\ell^{(0)*} (E_n^{(1)} - H') \psi_n^{(0)} dx$$

$$C_\ell (E_\ell^{(0)} - E_n^{(0)}) = - \int \psi_\ell^{(0)*} H' \psi_n^{(0)} dx$$

$$\Rightarrow \quad C_\ell = \frac{\langle \psi_\ell^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_\ell^{(0)}}$$

$\therefore$

$$\underline{\psi_n^{(1)} = \sum_{\ell \neq n} \frac{\langle \psi_\ell^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_\ell^{(0)}} \psi_\ell^{(0)}}$$

Observe que, mesmo com $\psi_\ell^{(0)} \neq \psi_n^{(0)}$ poderíamos ter $E_n^{(0)} = E_\ell^{(0)}$, ou seja, degenerescência; isso tem que ser tratado separadamente.

2ª ordem

procedimento análogo $\Rightarrow$ $$E_n^{(2)} = \sum_{\ell \neq n} \frac{|\langle \psi_\ell^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_\ell^{(0)}}$$

Então, até 2ª ordem na energia,

$$E_n = E_n^{(0)} + \langle \psi_n^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle + \sum_{l \neq n} \frac{|\langle \psi_l^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}}$$

e primeira na funç. de onda,

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_{l \neq n} \frac{\langle \psi_l^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}} \psi_l^{(0)}$$

Exemplo: prático e instrutivo

$$H^0 = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 & 0 \\ 0 & -\varepsilon_0 \end{pmatrix} \quad e \quad H' = \begin{pmatrix} a & b \\ b & 0 \end{pmatrix} \quad \text{com } |a|, |b| \leq |\varepsilon_0|$$

$$E_1^{(0)} = \varepsilon_0 \quad e \quad \psi_1^{(0)} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

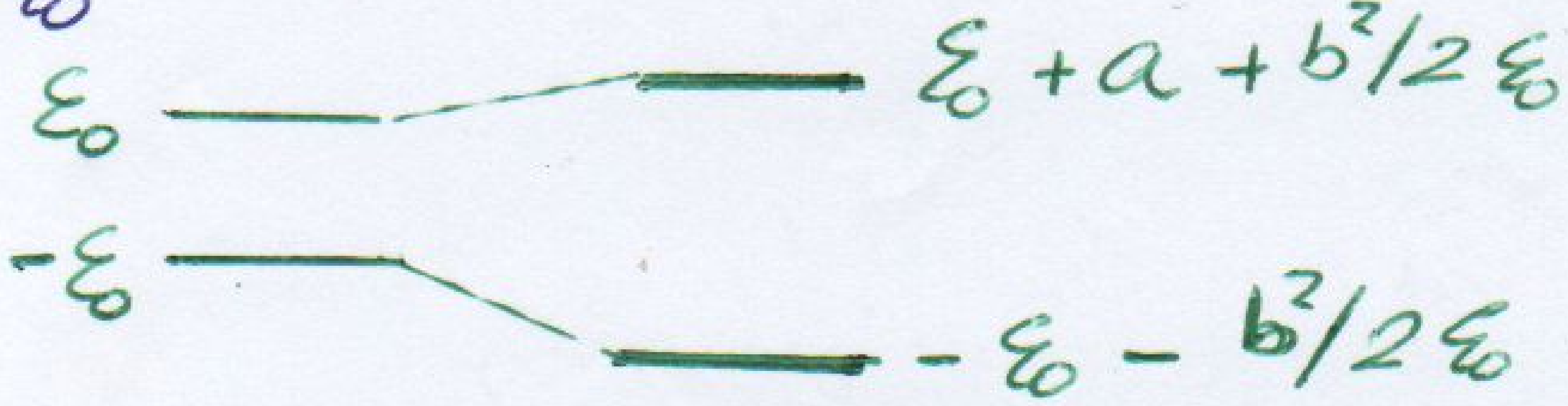
$$E_2^{(0)} = -\varepsilon_0 \quad e \quad \psi_2^{(0)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$E_1 = \varepsilon_0 + (1\ 0)\begin{pmatrix} a & b \\ b & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \frac{\left|(0\ 1)\begin{pmatrix} a & b \\ b & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}\right|^2}{\varepsilon_0 - (-\varepsilon_0)} =$$

$$= \varepsilon_0 + a + \frac{b^2}{2\varepsilon_0}$$

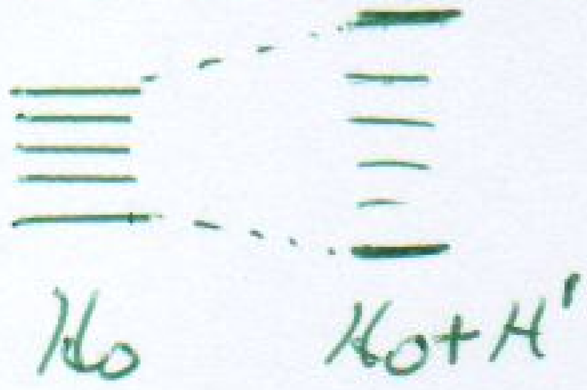
$$E_2 = -\varepsilon_0 + (0\ 1)\begin{pmatrix} a & b \\ b & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{\left|(1\ 0)\begin{pmatrix} a & b \\ b & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}\right|^2}{-\varepsilon_0 - \varepsilon_0} =$$

$$= -\varepsilon_0 - \frac{b^2}{2\varepsilon_0}$$



Observe os papeis dos elementos do H':

- os diagonais contribuem em 1ª ordem
- os ñ diag. 〃 em 2ª ordem
- a correç. de 2ª ordem tende a separar os níveis ñ perturbados:



Usando outra notação:

$$H_0 = \mathcal{E}_0 |1\rangle\langle 1| - \mathcal{E}_0 |2\rangle\langle 2|$$

$$H' = a|1\rangle\langle 1| + b\left(|1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1|\right)$$

$$\psi_1^{(0)} = |1\rangle \quad e \quad \psi_2^{(0)} = |2\rangle$$

$$E_1 = \mathcal{E}_0 + \langle 1|H'|1\rangle + \frac{|\langle 2|H'|1\rangle|^2}{\mathcal{E}_0 - (-\mathcal{E}_0)} = \mathcal{E}_0 + a + \frac{b^2}{2\mathcal{E}_0}$$

$$E_2 = -\mathcal{E}_0 + \langle 2|H'|2\rangle + \frac{|\langle 1|H'|2\rangle|^2}{-\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_0} = -\mathcal{E}_0 - \frac{b^2}{2\mathcal{E}_0}$$

$$\psi_1 = \psi_1^{(0)} + \frac{\langle \psi_2^0|H'|\psi_1^0\rangle}{\mathcal{E}_0 - (-\mathcal{E}_0)}\psi_2^{(0)} = \psi_1^{(0)} + \frac{b}{2\mathcal{E}_0}\psi_2^{(0)}$$

$$\psi_2 = \psi_2^{(0)} + \frac{\langle \psi_1^0|H'|\psi_2^0\rangle}{-\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_0}\psi_1^{(0)} = \psi_2^{(0)} - \frac{b}{2\mathcal{E}_0}\psi_1^{(0)}$$

Observe como o elm. ñ diagonal do H', b, mistura os estados ñ perturbados.

Diagonalização exata

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 + a & b \\ b & -\varepsilon_0 \end{pmatrix}$$

$$(\varepsilon_0 + a - \lambda)(-\varepsilon_0 - \lambda) - b^2 = 0$$

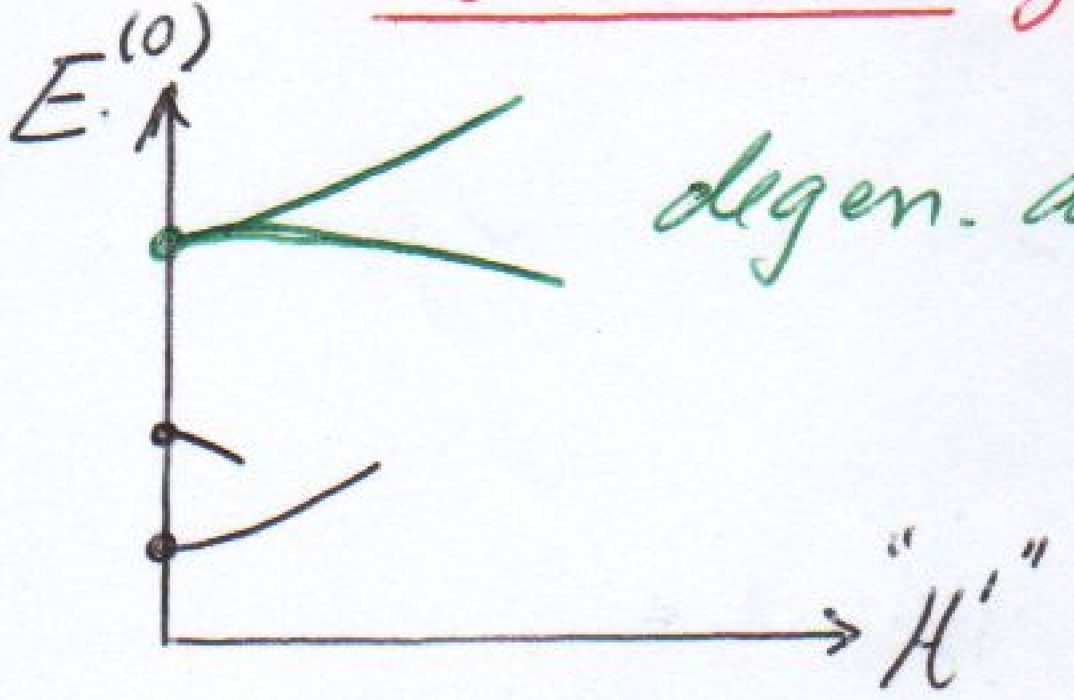
$$\Rightarrow \lambda_\pm = \frac{a}{2} \pm \frac{a+2\varepsilon_0}{2}\left(1 + \underbrace{\frac{4b^2}{(a+2\varepsilon_0)^2}}_{\ll 1}\right)^{1/2}$$

$$\lambda_\pm \simeq \frac{a}{2} \pm \frac{a}{2} \pm \varepsilon_0 \pm \frac{b^2}{a+2\varepsilon_0}$$ $a+2\varepsilon_0 \simeq 2\varepsilon_0$, pois $a \ll \varepsilon_0$

$$\Rightarrow \lambda_+ \simeq \varepsilon_0 + a + b^2/2\varepsilon_0 \Rightarrow E_1$$

$$\lambda_- \simeq -\varepsilon_0 - b^2/2\varepsilon_0 \Rightarrow E_2$$

B - Níveis Degenerados



degen. dupla : neste caso, temos duas autofunç, $\psi_a^{(0)}$ e $\psi_b^{(0)}$, com o mesmo autovalor $E^{(0)}$!

Qual usar na correç $E^{(1)}$?

Além de $\psi_a^{(0)}$ e $\psi_b^{(0)}$, $\forall$ combinaç linear tb é autofunç de H^0:

$$\psi^{(0)} = \alpha\psi_a^{(0)} + \beta\psi_b^{(0)} \quad , \quad \langle\psi_a^0|\psi_b^0\rangle = 0 .$$

Queremos resolver $H\psi = E\psi$, c/ $H = H^0 + \lambda H'$
$\uparrow$
controle

propomos $\begin{cases} E = E^0 + \lambda E^{(1)} + \cdots \\ \psi = \psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + \cdots \end{cases}$

Queremos achar $E^{(1)}$ e $\psi^{(0)}$!

Subst. em $(H^0 + \lambda H')\psi = E\psi$, vem

$$H^0\psi^0 = E^0\psi^0 \quad \text{e} \quad H^0\psi^{(1)} + H'\psi^{(0)} = E^0\psi^{(1)} + E^{(1)}\psi^{(0)} \qquad \textbf{(I)}$$

$\uparrow$ $\uparrow$ ñ sei

multiplico (I) à esquerda por $\psi_a^{(0)*}$ e integro:

$$\int dx\, \cancel{\psi_a^{(0)*} H^0\psi^{(1)}} + \int dx\, \psi_a^{(0)*} H'\psi^{(0)} = E^0 \cancel{\int \psi_a^{(0)*}\psi^{(1)} dx} + E^{(1)} \int \psi_a^{(0)*}\psi^{(0)}$$

$= E^0\psi_a^{(0)*}$

uso que $\psi^{(0)} = \alpha \psi_a^{(0)} + \beta \psi_b^{(0)}$

$$\alpha \int dx\, \psi_a^{(0)} H' \psi_a^{(0)} + \beta \int dx\, \psi_a^{(0)*} H' \psi_b^{(0)} = \alpha \cdot E^{(1)}$$

definição: $\int \psi_i^{(0)} H' \psi_j^{(0)} dx \equiv W_{ij}$

$$\Rightarrow \quad \alpha W_{aa} + \beta W_{ab} = \alpha E^{(1)}$$

multiplicando (I) à esquerda por $\psi_b^{(0)*}$ e integrando:
(basta trocar $a \rightleftharpoons b$ e $\alpha \rightleftharpoons \beta$ acima)

$$\beta W_{bb} + \alpha W_{ba} = \beta E^{(1)}$$

Reunindo essas duas Eq.:

$$\begin{pmatrix} W_{aa} & W_{ab} \\ W_{ba} & W_{bb} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = E^{(1)} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$$

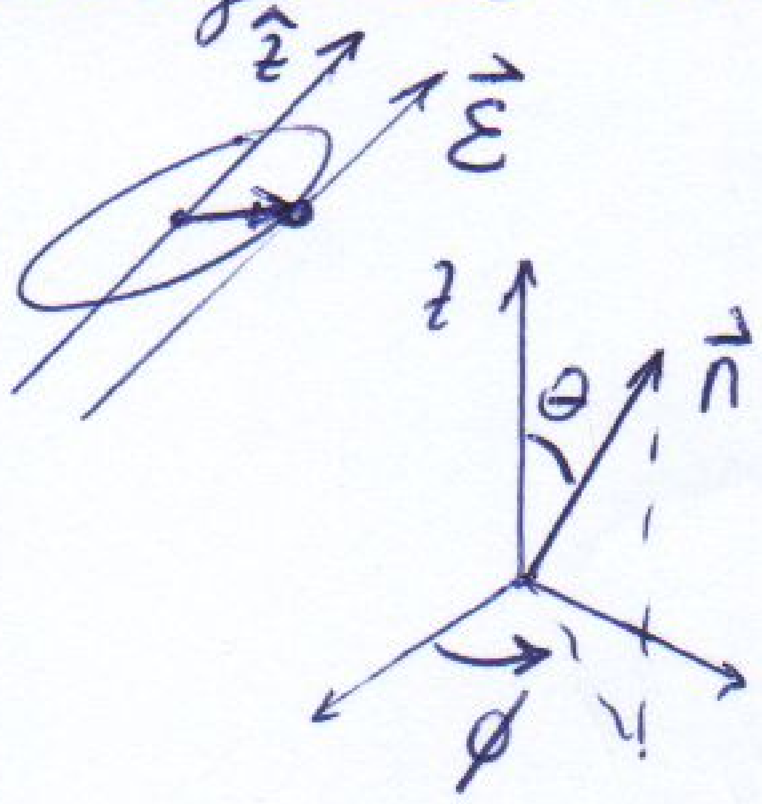
ou seja,
a correção $E^{(1)}$ é o autovalor da matriz de perturbação construída no subespaço degenerado. Os estados $\psi^{(0)}$ são os autovetores!

A generalização p/ um espaço g_n degenerado é imediata.

Obs. se $W_{ab}=0$, as correções seguem o esquema de T.P. não degenerada (até 1ª ordem).

Efeito Stark

Hidrogênio em campo elétrico $\vec{\mathcal{E}} = \mathcal{E}\,\hat{z}$



$$H' = -e\vec{r}\cdot\vec{\mathcal{E}} = -er\mathcal{E}\cos\theta$$

Vamos precisar saber paridade:

$$\vec{r} \to -\vec{r} \Rightarrow \begin{cases} r \to r \\ \theta \to \pi - \theta \\ \phi \to \pi + \phi \end{cases} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \begin{cases} Y_{\ell m}(\theta,\phi) \to (-1)^{\ell}\, Y_{\ell m}(\theta,\phi) \\ \cos\theta \to -\cos\theta \end{cases}$$

Note que $\begin{cases} [H_0 + H', L^2] \neq 0 \\ [H_0 + H', L_z] = 0 \end{cases}$

a) correção no estado fundamental ← não degenerado

$$E_1 = E_1^{(0)} + \langle \psi_{100}^{(0)} | -er\mathcal{E}\cos\theta | \psi_{100}^{(0)} \rangle$$

- $\int \psi_{100}^{(0)*}\, r\cos\theta\, \psi_{100}\, r^2 dr\, \text{sen}\,\theta\, d\theta\, d\phi \sim$

$$\sim \int_0^{\pi} \cos\theta\, \text{sen}\,\theta\, d\theta = 0$$

- outro jeito de ver: $\psi_{100} \propto Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$, que é par

mas $\cos\theta$ é ímpar $\Rightarrow$

$$\Rightarrow \int \psi_{100}^{(0)*} \cos\theta\, \psi_{100}\, d\Omega = 0.$$

correção de 2ª ordem:

$$E^{(2)} = \sum_{\substack{n,\ell,m \\ \neq 1,0,0}} \frac{|\langle n\ell m | H' | 100\rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}} \propto \mathcal{E}^2$$

$$\langle n\ell m | H' | 100 \rangle \propto \int Y^*_{\ell m} \cos\theta \, Y_{00} \, d\Omega \propto \int_0^{2\pi} e^{-im\phi} d\phi$$

$\cos\theta \sim Y_{10}$

$\Rightarrow \int Y^*_{\ell m} Y_{10} \neq 0$ só para $\ell = 1$

paridade $(-1)^\ell$ ímpar par

$= 0$ se ℓ par

$= 0$, p/ $m \neq 0$

b) correção em $n=2$: $4\times$ degenerado

$n = 2 \Rightarrow \underset{\substack{\ell=0 \\ 2s}}{\underline{m=0}}\ , \quad \underset{\substack{\ell=1 \\ 2p}}{\underline{0 \quad -1 \quad 1}}$ com spin

Precisamos da matriz W nesse subespaço:

$$\begin{array}{cc} & \begin{array}{cccc} \overbrace{0}^{2s} & \overbrace{0 \quad -1 \quad 1}^{2p} \end{array} \\ \begin{array}{c} 2s\ [\ 0 \\ 2p\ \left[\begin{array}{c} 0 \\ -1 \\ 1 \end{array}\right. \end{array} & \left(\begin{array}{c|ccc} 0 & W_{12} & 0 & 0 \\ \hline W_{21} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{array}\right) \end{array}$$

- só 16 números
- W hermitiano

$\Rightarrow$ 10 números

$$\langle 2\ell m | H' | 2\ell' m' \rangle \sim \int \underbrace{\underset{(-1)^\ell}{Y^*_{\ell m}} \ \underset{(-1)}{\cos\theta} \ \underset{(-1)^{\ell'}}{Y_{\ell' m'}}}_{\text{nulo se } \ell = \ell'} d\Omega \sim \underbrace{\int_0^{2\pi} e^{i(m'-m)\phi} d\phi}_{\delta_{m,m'}}$$

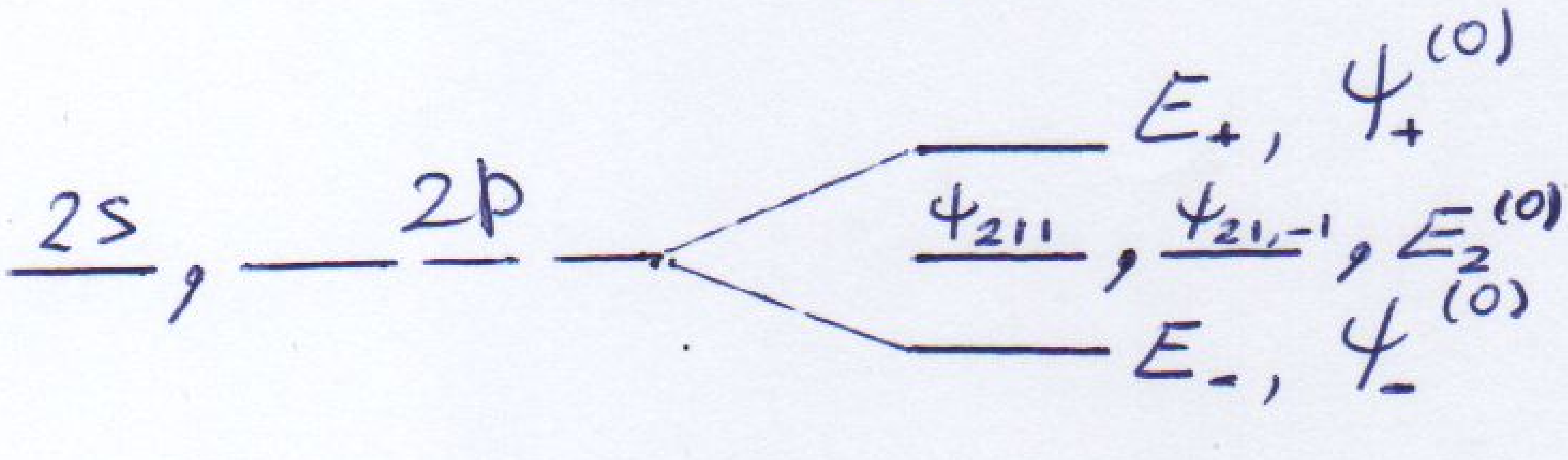
$$W_{12} = -e \int \psi^*_{200} \, r\cos\theta \, \psi_{210} \, r^2 dr \, d\Omega = \cdots = 3 e a_0 \cdot \mathcal{E}$$

$$W = \begin{pmatrix} 0 & 3ea_0\mathcal{E} \\ 3ea_0\mathcal{E} & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow E_{\pm} = E_2^{(0)} \pm 3ea_0\mathcal{E}$$

linear

$$\Downarrow$$

$$\psi_{\pm}^{(0)} = \frac{\psi_{200} \pm \psi_{210}}{\sqrt{2}}$$



Soma de momentos angulares

$1/2 + 1/2$

Spin total $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 \Rightarrow S_z = S_{1z} + S_{2z}$

notação p/ 1 spin $|m_1\rangle$, c/ $m_1 = \pm 1/2$, ou $\uparrow, \downarrow$

p/ 2 spins $|m_1, m_2\rangle$, c/ $m_i = \pm 1/2$

Estados: $|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow,\downarrow\rangle, |\downarrow,\uparrow\rangle, |\downarrow,\downarrow\rangle$

$$S_z|m_1 m_2\rangle = (S_{1z} + S_{2z})|m_1 m_2\rangle = \hbar \underbrace{(m_1 + m_2)}_{= m}|m_1 m_2\rangle$$

$\therefore$,

$$|\uparrow\uparrow\rangle \quad m = 1$$
$$|\uparrow\downarrow\rangle \quad m = 0$$
$$|\downarrow\uparrow\rangle \quad m = 0$$
$$|\downarrow\downarrow\rangle \quad m = -1$$

Qual o spin total dos estados?

Vou usar que $S^2 = S_z^2 - \hbar S_z + S_+ S_-$

$$S^2|\uparrow\uparrow\rangle = (\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2|\uparrow\uparrow\rangle = (S_1^2 + S_2^2 + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2)|\uparrow\uparrow\rangle = \ldots$$

ou

$$S^2|\uparrow\uparrow\rangle = (S_z^2 - \hbar S_z + S_+ S_-)|\uparrow\uparrow\rangle = S_+ S_- |\uparrow\uparrow\rangle =$$

$= (S_{1+} + S_{2+})(S_{1-} + S_{2-}) |\uparrow\uparrow\rangle = \ldots 2\hbar^2 |\uparrow\uparrow\rangle$

$\therefore$ $|\uparrow\uparrow\rangle$ é autovetor de S^2 com autovalor $2\hbar^2$

Mas $S^2 |\text{auto}\rangle = s(s+1)\hbar^2 |\text{auto}\rangle \Rightarrow s = 1$

Tb temos $S^2 |\downarrow\downarrow\rangle = 2\hbar^2 |\downarrow\downarrow\rangle \Rightarrow s = 1$

Mas $S^2 |\uparrow\downarrow\rangle = (\underbrace{S_z^2 - \hbar S_z}_{=0} + S_+S_-) |\uparrow\downarrow\rangle = S_+S_- |\uparrow\downarrow\rangle$

$= \hbar^2 (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$

Então, $|\uparrow\downarrow\rangle$ ñ é autovetor de S^2

Como $S^2 |\downarrow\uparrow\rangle = \hbar^2 (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$

Então, podemos fazer as combinaç $|\uparrow\downarrow\rangle \pm |\downarrow\uparrow\rangle$ e conclui q

$S^2 (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) = 2\hbar^2 (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$

$S^2 (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) = 0$

Logo, $\dfrac{|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}$ de $s = 1$ e $\dfrac{|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}$ de $s = 0$

<u>Notaç</u>: $|s, m_s\rangle$

Tripleto $\begin{cases} |1,1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle \\ |1,0\rangle = \dfrac{|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}} \\ |1,-1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \end{cases}$; singleto $\left\{ |0,0\rangle = \dfrac{|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}} \right.$

Note como $|1,0\rangle$ ~~pode~~ ser obtido de $S_- |1,1\rangle$.

Soma de momentos angulares

1/2 + 1/2

spin total: $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 \Rightarrow S_z = S_{1z} + S_{2z}$.

notação: p/ 1 spin $|m_1\rangle$, c/ $m_1 = \pm 1/2$, ou $\uparrow, \downarrow$

p/ 2 spins $|m_1, m_2\rangle$, c/ $m_i = \pm 1/2$, ou $\uparrow, \downarrow$

Estados: $|\uparrow\uparrow\rangle$, $|\uparrow\downarrow\rangle$, $|\downarrow\uparrow\rangle$ ou $|\downarrow\downarrow\rangle$

$$S_z |m_1 m_2\rangle = (S_{1z} + S_{2z}) |m_1 m_2\rangle = \hbar \underbrace{(m_1 + m_2)}_{\equiv m} |m_1 m_2\rangle$$

∴, a componente z total é a soma das individuais:

$$\begin{array}{ccccc} & |\uparrow\uparrow\rangle, & |\uparrow\downarrow\rangle, & |\downarrow\uparrow\rangle & \text{ou } |\downarrow\downarrow\rangle \\ m = & 1 & 0 & 0 & -1 \end{array}$$

lembrando: dado um mom. angular s, ele tem componentes $-s, -s+1, \dots, s-1, s$.

Então, os valores de $m = 1, 0$ ou -1 referem-se a um spin total **1**:

$$|\uparrow\uparrow\rangle = |\underset{s}{1}, \underset{m}{1}\rangle, \quad |\downarrow\downarrow\rangle = |\underset{s}{1}, \underset{m}{-1}\rangle$$

¿Mas qual dos estados, $|\uparrow\downarrow\rangle$ ou $|\downarrow\uparrow\rangle$, corresponde ao $|1,0\rangle$

— nenhum dos dois! —

Obtendo $|1,0\rangle$:

$$S_- |\underset{s}{1}\, \underset{m}{1}\rangle = \sqrt{\underset{s}{1}(\underset{s}{1}+1) - \underset{m}{1}(\underset{m}{1}-1)}\; \hbar\, |1,0\rangle$$

$$(S_{1-} + S_{2-}) |\uparrow\uparrow\rangle = \sqrt{2}\, \hbar\, |1,0\rangle$$

$$|\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle = \sqrt{2}\,\hbar\,|1,0\rangle$$

$$\Rightarrow \quad |1,0\rangle = \frac{|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}$$

• Ent, tanto $|\uparrow\downarrow\rangle$, como $|\downarrow\uparrow\rangle$, apesar de terem componente z bem definida, ñ tem valor de s definido. Mas a combinaç acima tem $s = 1$. Note que ñ é possível afirmar qual a componente z de um ou do outro spin!

• Uma medida de S_{1z} feita no pacote $|1,0\rangle$ resulta em 50% p/ $\uparrow$ e 50% p/ $\downarrow$.

Assim, os estados $|\uparrow\uparrow\rangle$, $|\downarrow\downarrow\rangle$ e $\frac{|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}$ formam um tripleto, com $s = 1$ ($\Rightarrow 2s+1 = 3$ ✓).

Temos que ter um quarto estado, com $m = 0$: ele é ortogonal aos três anteriores. Só pode ser

$$\frac{|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}, \quad \text{que tem } m = 0.$$

Ele só pode vir de um $s = 0$ (pois é único e se viesse de um $s \neq 0$, teríamos outras componentes z a mais)

Ent, temos um singleto: $|0,0\rangle = \frac{|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}$

Se aplicar S^2 em $|0,0\rangle$ resulta em zero $\Rightarrow s=0$.

Teorema sobre observáveis A e B / $[A,B]=0$

Seja A observável e $A\,\phi_{ni} = a_n\,\phi_{ni}$, $i = 1, 2, \dots, d$

Então,
$$\langle \phi_{mj} | A | \phi_{ni} \rangle = a_n\,\delta^{ij}_{nm}$$

Forma matricial de A :

$$
\begin{array}{cc}
 & \begin{array}{cccccccc} \phi_{11} & \phi_{21} & \phi_{22} & \phi_{31} & \phi_{41} & \phi_{42} & \phi_{43} & \cdots \end{array} \\
\begin{array}{c} \phi_{11} \\ \phi_{21} \\ \phi_{22} \\ \phi_{31} \\ \phi_{41} \\ \phi_{42} \\ \phi_{43} \\ \vdots \end{array} &
\begin{pmatrix}
a_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \\
0 & a_2 & 0 & 0 & & & & \\
0 & 0 & a_2 & 0 & & & & \\
0 & 0 & 0 & a_3 & & & & \\
0 & & & & a_4 & & & \\
0 & & & & & a_4 & & \\
0 & & & & & & a_4 & \\
 & & & & & & & \ddots
\end{pmatrix}
\end{array}
$$

A é diagonal qdo escrita na base de seus autovetores

Seja B outro observável / $[A,B]=0$. Então,

$$0 = \langle \phi_{mj} | [A,B] | \phi_{ni} \rangle = \langle \phi_{mj} | AB - BA | \phi_{ni} \rangle =$$
$$= (a_m - a_n) \langle \phi_{mj} | B | \phi_{ni} \rangle$$

Então, se $a_m \neq a_n \Rightarrow \langle \phi_{mj} | B | \phi_{ni} \rangle = 0$

$\Rightarrow$ B ñ tem elem. de matriz entre estados ñ degen. de A. Forma matricial de B :

$$
\begin{array}{c|ccccccccc}
 & \phi_{11} & \phi_{21} & \phi_{22} & \phi_{31} & \phi_{41} & \phi_{42} & \phi_{43} & \cdots \\
\hline
\phi_{11} & \cdot & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \\
\phi_{21} & 0 & \cdot & \cdot & 0 & 0 & 0 & 0 & \\
\phi_{22} & 0 & \cdot & \cdot & 0 & 0 & 0 & 0 & \\
\phi_{31} & 0 & 0 & 0 & \cdot & 0 & 0 & 0 & \\
\phi_{41} & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \\
\phi_{42} & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \\
\phi_{43} & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \\
\vdots & & & & & & & & \ddots
\end{array}
$$

B é <u>bloco diagonal</u> na base dos autovetores de A! B tem elem. matriz nulos entre estados ñ degenerados de A!

Duas situações podem ocorrer:

a) no subespaço não degenerado, ex., ϕ_{11}:

$$A\phi_{11} = a_1\phi_{11}$$

$$BA\phi_{11} = a_1 B\phi_{11} \Rightarrow A(B\phi_{11}) = a_1(B\phi_{11})$$

$\Rightarrow B\phi_{11}$ tb é autovetor de A e por ter o mesmo autovalor ñ degenerado a_1, a autofunç $\psi = B\phi_{11} \propto \phi_{11} \Rightarrow B\phi_{11} = b_1\phi_{11}$, logo, ϕ_{11} tb é autofunç de B!

<u>ϕ_{11} é autofunç comum a A e B</u>!

verso

b) no subespaço degenerado, ex., $\{\phi_{21}, \phi_{12}\}$:

$$A\,\phi_{21} = a_2\,\phi_{21}$$

$$B(A\phi_{21}) = a_2\, B\,\phi_{21}$$

$\Rightarrow A(B\phi_{21}) = a_2(B\phi_{21}) \Rightarrow B\phi_{21}$ tb é autofunç. de A com autovalor a_2.

Mas, como a_2 é degenerado, ñ podemos afirmar que $B\phi_{21}$ seja uma autofunç de B! : $B\phi_{21} \neq b_2\phi_{21}$ proporcional a ϕ_{21}, ou,

Diagonalizando B no subespaço degenerado

Ex. no subespaço a_2:

$$\begin{array}{cc} & \begin{array}{cc} \phi_{21} & \phi_{22} \end{array} \\ \begin{array}{c} \phi_{21} \\ \phi_{22} \end{array} & \begin{pmatrix} B_1 & B_2 \\ B_3 & B_4 \end{pmatrix} \end{array}$$

$$B_k = \langle \phi_{2j} | B | \phi_{2i} \rangle$$

$$B_3 = B_2^*$$

diagonalizando obtemos os autovalores b_1 e b_2:

$$b_1 \rightarrow \psi_1 = \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} = \alpha_1\phi_{21} + \alpha_2\phi_{22}$$

$$b_2 \rightarrow \psi_2 = \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \end{pmatrix} = \beta_1\phi_{21} + \beta_2\phi_{22}$$

ψ_1 e ψ_2 são combinaçõ lineares de estados degenerados de A, logo, tb são autoestados de A:

ψ_1 e ψ_2 são autovetores comuns a A e B

Então, p/ achar a base comum, basta diagonalizar um dos observáveis na base dos autovetores do outro!

Teoria de Perturbação aplicada ao hidrogênio

$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \sim \frac{1}{137}$

$$H^0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} \Rightarrow \begin{cases} E_n^0 = -\frac{E_1}{n^2}, \quad E_1 = \frac{1}{2}\alpha^2 mc^2 \sim 13\,eV \\ \psi^0_{nlm} = R_{nl}(r)\, Y_{lm}(\theta,\phi) \end{cases}$$

Expansão da Eq. Dirac em potências de α

$$H = mc^2 + \underbrace{\frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r}}_{} - \frac{1}{8}\frac{p^4}{m^3c^2} + \frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\nabla^2 V(r) + \frac{e^2}{2m^2c^3}\frac{\vec{S}\cdot\vec{L}}{r^3}$$

repouso $10^6\,eV$ — cte que ñ altera a estrutura do níveis

$H_0 \sim eV$ — resulta em E_n^0 dependente só de n

correção na energia cinética

correção no potencial

campo interno no spin do e^-

Interação Fina $\sim 10^{-4}\,eV$ — acarreta dependência em l e s dos níveis de energia

Existem termos adicionais qdo se introduz o spin do próton: interações hiperfinas $\sim \frac{m_e}{m_p}\alpha^2 \cdot E_1$

$$\sim \frac{m_e}{m_p}\alpha^4 mc^2$$

Correção Relativística

$\bar{n}$ relativístico : $H^0 = \underbrace{\frac{p^2}{2m}}_{E_c} + V(r)$

relativístico,
$$E_c = \left(p^2c^2 + m^2c^4\right)^{1/2} - mc^2$$
$$\simeq \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{8}\frac{p^4}{m^3c^2}$$
analisar dimensão

Assim,
$$H'_{rel} = \frac{-p^4}{8m^3c^2}$$

Correção de ordem mais baixa no n-ésimo nível do hidrogênio

$n \Rightarrow l = 0, 1, 2, \ldots, n-1$ e $|m| \leq l \Rightarrow n^2$ degenerado

Então, temos que diagonalizar a matriz W no subespaço n :

$$W_n = \begin{array}{c c} & |n'l'm'\rangle \\ \langle nlm| & \begin{pmatrix} & \vdots & \\ \cdots & W_{lm,l'm'} & \\ & & \end{pmatrix} \end{array}$$

$|nlm\rangle \rightarrow \psi_{nlm} = R_{nl}Y_{lm}$

e $W_{lm,l'm'} = \langle lm|H'_{rel}|l'm'\rangle$.

$$p^2 = -\hbar^2\nabla^2 = -\hbar^2\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{L^2}{r^2}$$

$\therefore$, tanto p^2, como p^4, comutam c/ L^2 e c/ L_z, logo, H' tem elementos de matriz nulos entre estados com $l \neq l'$ ou $m \neq m'$:

$$\langle n l m | H' | n l' m' \rangle = \langle n l m | H' | n l m \rangle \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

ou seja, a perturbação é diagonal:

$$W^{n}_{rel} = \begin{pmatrix} \cdot & & & & \\ & \varepsilon & & 0 & \\ & & \varepsilon. & & \\ & 0 & & \varepsilon & \\ & & & & \varepsilon \end{pmatrix}$$

∴, os autovalores são os próprios elementos da diagonal: $\langle n l m | H'_{rel} | n l m \rangle$. Veja que isso é exatamente a correção de primeira ordem no formalismo ñ degenerado!

Calculando $\langle n l m | H'_{rel} | n l m \rangle$:

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(r) \Rightarrow p^2 = 2m(H^0 - V)$$

$$\Rightarrow p^4 = 4m^2(H^{0\,2} + V^2 - H^0 V - V H^0)$$

$$W^{rel}_{nlm,nlm} = \frac{-4m^2}{8m^3c^2} \langle n l m | H^{0\,2} + V^2 - H^0 V - V H^0 | n l m \rangle$$

$$= -\frac{1}{2mc^2}\left(E_n^{(0)\,2} - 2E_n^{(0)}\langle V \rangle_{nlm} + \langle V^2 \rangle_{nlm}\right)$$

$$\langle V \rangle_{nl} = -e^2 \int R^*_{nl} \frac{1}{r} R_{nl}\, r^2 dr \underbrace{\int Y^*_{lm} Y_{lm}\, d\Omega}_{=1} =$$

$$= -e^2/n^2 a_0 \quad , \quad a_0 = \hbar^2/me^2$$

$$\langle V^2\rangle = e^4\left\langle \frac{1}{r^2}\right\rangle = \frac{e^4}{\left(l+\frac{1}{2}\right)n^3 a_0^2}$$

Fácil de calcular no estado fund.

Assim, as correç. em 1ª ordem devido a efeitos relativísticos é

$$E^{(1),rel}_{nlm} = \frac{-\left(E_n^{(0)}\right)^2}{2mc^2}\left(\frac{4n}{l+1/2}-3\right).$$

depende de l

Ordem de grandeza:

$$\frac{E_n^{0\,2}}{mc^2} \sim \frac{1/2\,\alpha^2 mc^2}{mc^2}E_n^0 \sim \underset{\Downarrow}{\alpha^2 E_n^0} \sim \alpha^4 mc^2$$

$\sim 1/10.000$ de H_0

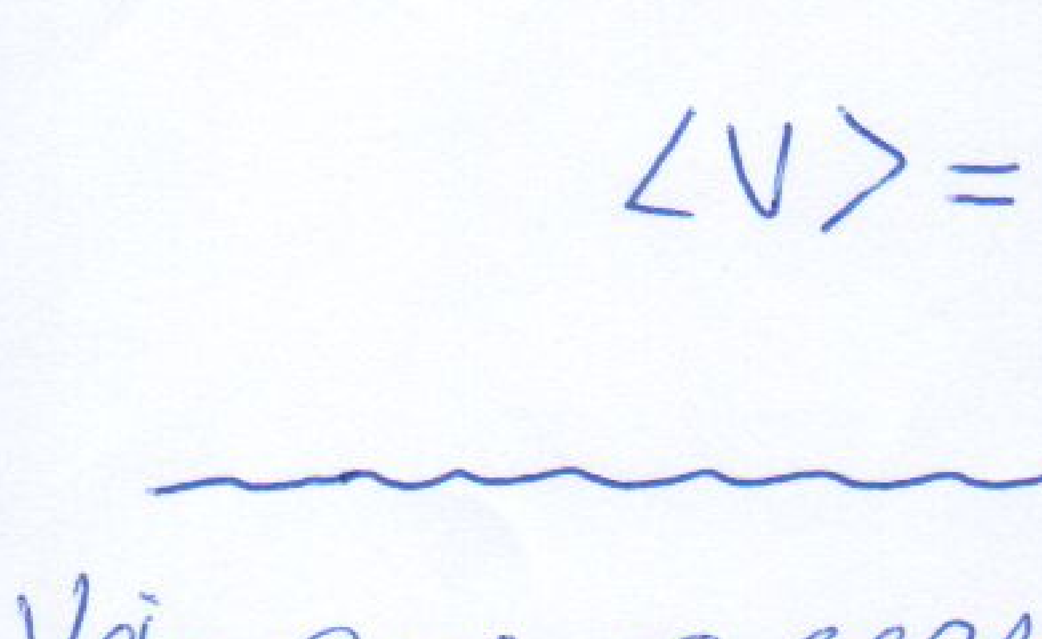
$$E^{(1),rel}_{100} = -\frac{\left(\frac{1}{2}\alpha^2 mc^2\right)^2}{2mc^2}\cdot 5 = -\frac{5}{8}\alpha^4 mc^2$$

Virial p/ $V \propto 1/r$: $\langle V\rangle = -2\langle T\rangle$

E como $E_n = \langle T\rangle + \langle V\rangle$,

$$\langle V\rangle = \frac{-me^4}{n^2\hbar^2} = \frac{-e^2}{n^2 a_0}$$

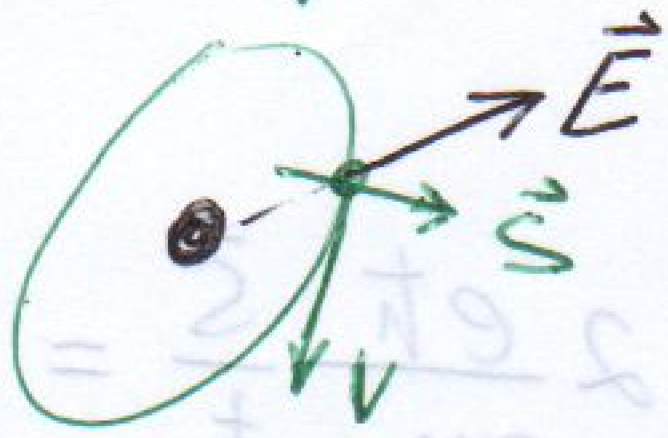
Vejo que a correç. depende de l:



Cuidado: a perturbaç. é interna; eu ñ "vejo" a correç. nos níveis, mas apenas nas transições!

Interação Spin-órbita

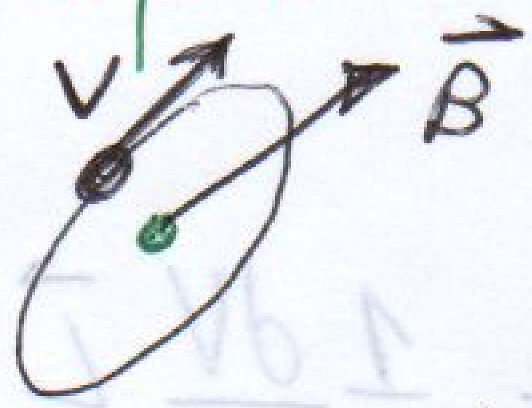
no referencial do próton



$\vec{S} \rightarrow \vec{\mu}_{mag}$, que por estar em movimento aparece um $\vec{\mu}_{elet} \Rightarrow H' = -\vec{\mu}_{elet} \cdot \vec{E}$

ou

no refer. do elétron



ele sente o campo magnético devido ao movimento do próton:

$H' = -\vec{\mu}_S \cdot \vec{B}$, com $\vec{\mu}_S = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S}$

$g_s = 2$ e $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$

$$B \sim \frac{i}{r \cdot c} \sim \frac{e/T}{r \cdot c} \sim \frac{(e/2\pi)v}{r^2 c} \sim \frac{eL}{mr^3 c}, \quad L = mrv.$$

$\rightarrow H' \sim$

Cálculo detalhado resulta em

$$H'_{so} = \frac{e^2}{2m^2c^2} \frac{\vec{S} \cdot \vec{L}}{r^3}$$

Thomas

verso

$H = H^0 + H'_{so}$ $\begin{cases} \bar{\text{n}} \text{ comuta com } \vec{L}, \text{ nem com } \vec{S} \\ \text{especificamente, nem c/ } L_z, \text{ nem c/ } S_z \\ \text{comuta com } L^2 \text{ e } S^2 \end{cases}$

então, na base $|l, s\rangle$ W $\bar{\text{n}}$ é diagonal

reescrevendo $\vec{L} \cdot \vec{S}$:

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2}\left(J^2 - L^2 - S^2\right), \quad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Assim, é fácil ver que

$$[\vec{L}\cdot\vec{S}, J^2] = [\vec{L}\cdot\vec{S}, L^2+S^2+2\vec{L}\cdot\vec{S}] = 0$$

$$[\vec{L}\cdot\vec{S}, J_z] = \left[\frac{J^2-L^2-S^2}{2}, J_z\right] = \frac{1}{2}[J^2, J_z] - \frac{1}{2}[L^2, J_z] - \frac{1}{2}[S^2, J_z] = 0$$

$\therefore$ $\vec{L}\cdot\vec{S}$ comuta com

L^2, S^2, J^2 e J_z !

Não comuta com L_z, nem c/ S_z

Portanto, H' tem uma base comum de autovetores com L^2, S^2, J^2 e J_z:

$L^2 \to l$, $S^2 \to S = 1/2$, $J^2 \to j$, $J_z \to m_j$

$|l-1/2| \leq j \leq l+S = l+1/2$, $|m_j| \leq j$

"bons" números quânticos

m_l e m_s ñ são bons!

notação $|l, 1/2, j, m_j\rangle$

Assim,
$$L^2|l\,1/2\,j\,m_j\rangle = l(l+1)\hbar^2|l\,1/2\,j\,m_j\rangle$$
$$S^2|\ \ \rangle = 1/2(1/2+1)\hbar^2|\ \ \rangle$$
$$J^2|\ \ \rangle = j(j+1)\hbar^2|\ \ \rangle$$
$$J_z|\ \ \rangle = m_j\hbar|\ \ \rangle$$

onde, $l = 0, 1, \ldots, n-1$

$|l-1/2| \leq j \leq l+1/2$ e $|m_j| \leq j$

Desta forma, os elementos diagonais da matriz de perturbação são dados por (os ñ diag. são nulos):

verso

$$\langle n l \tfrac{1}{2} j m_j | H'_{so} | n l \tfrac{1}{2} j m_j \rangle =$$

$$= \frac{e^2}{2m^2c^2} \langle n | \frac{1}{r^3} | n \rangle \langle l \tfrac{1}{2} j m_j | \frac{J^2 - L^2 - S^2}{2} | l \tfrac{1}{2} j m_j \rangle$$

$$= \frac{e^2}{2m^2c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_n \frac{1}{2} \left(j(j+1) - l(l+1) - \tfrac{1}{2}(\tfrac{1}{2}+1) \right)$$

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_n = \int_0^\infty R_{nl}^* \frac{1}{r^3} R_{nl} \, r^2 dr = \frac{1}{l(l+1/2)(l+1) n^3 a_0^3}$$

Assim,

$$E^{(1),so}_{n,l,j,m_j} = \frac{\hbar^2 e^2}{2m^2c^2} \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{l(l+1/2)(l+1) n^3 a_0^3}$$

ou

$$E^{(1),so}_{n,l,j,m_j} = \frac{E_n^{(0)\,2}}{mc^2} n \cdot \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{l(l+1/2)(l+1)}$$

ordem de grandeza : $\frac{E_n^{(0)}}{mc^2} \cdot E_n^{(0)} \sim \alpha^2 E_n^{(0)} \sim \alpha^4 mc^2$

Adicionando Darwin :

$$H'_f = \underbrace{\frac{-p^4}{8m^3c^2}}_{\text{relativ.}} + \underbrace{\frac{1}{2m^2c^2}\frac{\vec{L}\cdot\vec{S}}{r^3}}_{\text{spin-órbita}} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{8m^2c^2}}_{e^- \text{ n pontual}}\nabla^2 V(r)$$

Como $V = -e^2/r$, $\Rightarrow \nabla^2 V = 4\pi e^2 \delta(\vec{r})$

$$H'_D = \frac{4\pi\hbar^2 e^2}{8m^2c^2}\delta(\vec{r})$$

H'_D comuta com L^2 e L_z, logo, W_D é diagonal na base $|n\ell m\rangle$:

$$E_n^{(1),D} = \langle n\ell m | H'_D | n\ell m\rangle =$$

$$= \frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\cdot 4\pi e^2 \, |\psi_{n\ell m}^{(0)}|^2 ,$$

que é $\neq 0$ apenas para estados com $l = 0$!

ordem :

$$E_{1s}^{(1)\,D} = \frac{\hbar^2}{8m^2c^2}4\pi e^2 \frac{1}{\pi a_0^3} = \frac{\hbar^2}{8m^2c^2}4\pi e^2\frac{1}{\pi}\frac{m^3e^6}{\hbar^6}$$

$$= \frac{me^4}{2\hbar^2}\cdot\frac{e^4}{\hbar^2c^2} = \alpha^2 E_1 \stackrel{\text{ou}}{=} \frac{1}{2}\alpha^4 mc^2$$

usei $\left\{ \psi_{100} = \frac{2}{a_0^{3/2}}\frac{1}{\sqrt{4\pi}}e^{-r/a_0} \right.$, $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$

Estrutura Fina em 1S

• $W_{1S}^{rel} = \dfrac{-(E_1^{(0)})^2}{2mc^2}\left(\dfrac{4}{1/2}-3\right) = -\dfrac{5}{8}\dfrac{(E_1^{0})^2}{mc^2} = \dfrac{-5}{8}\alpha^4 mc^2$

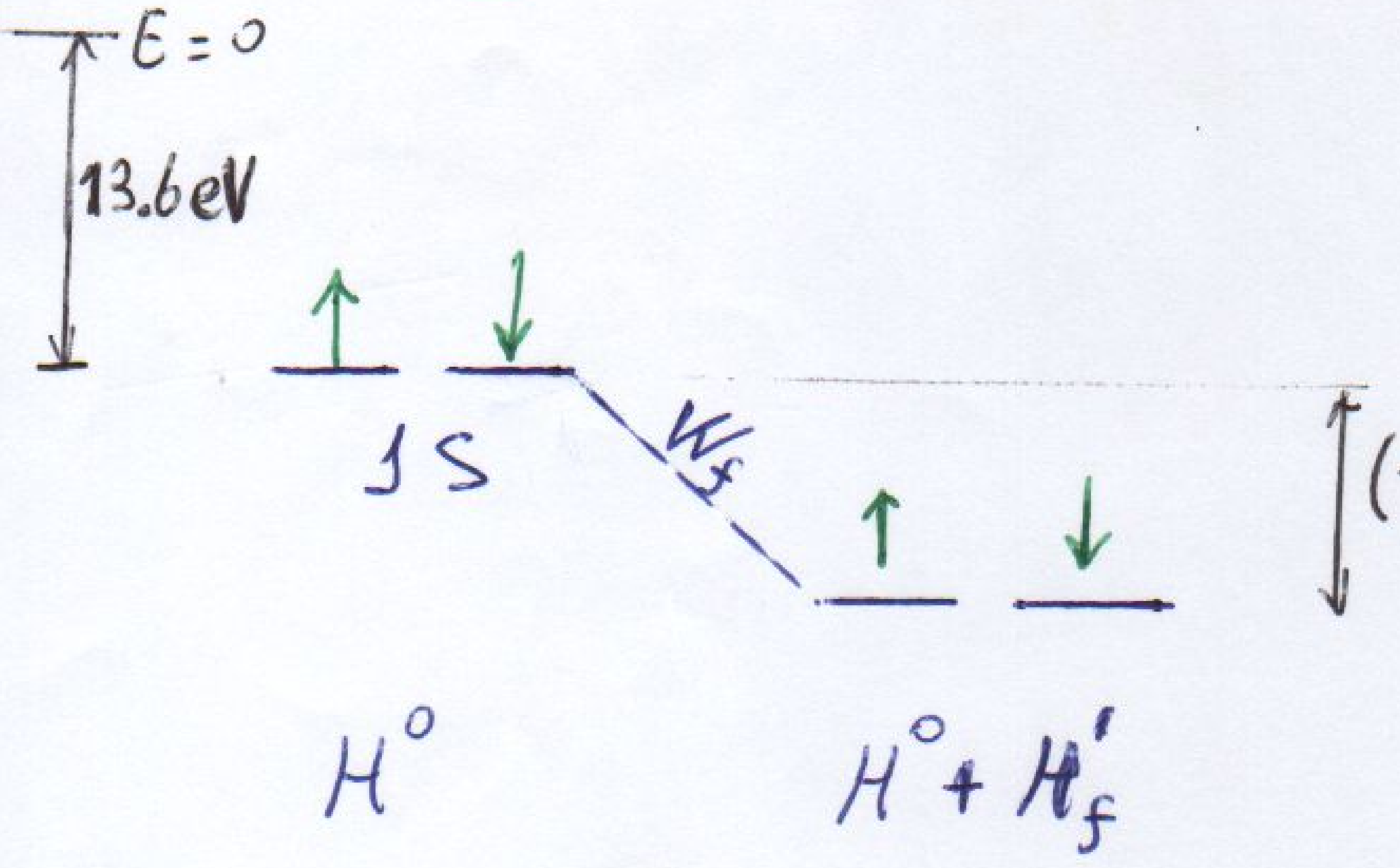
essa perturbação ñ distingue, ou ñ levanta a degenerescência $m_s = \pm 1/2$ do spin!

• $W_{1S}^{SO} = 0$, já que $l = 0$, $s = 1/2 \Rightarrow j = 1/2$

tb ñ distingue $m_s = \pm 1/2$!

• $W_{1S}^{D} = \dfrac{1}{2}\alpha^4 mc^2$

tb ñ levanta a degenerec. do spin!



$\left(-\frac{5}{8}+\frac{1}{2}\right) mc^2\alpha^4 = -\frac{1}{8}\alpha^4 mc^2$

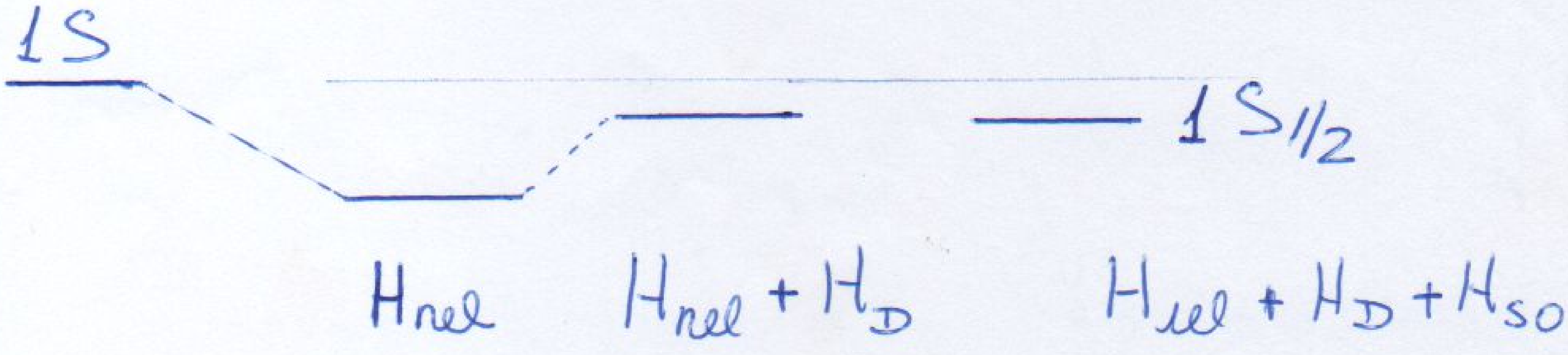
ou

$\frac{1}{4}\alpha^2 E_1$

$\sim 13.6/40.000$

$\sim 0,0002$ eV

notação: $n\,l_j$: $1S_{1/2}$



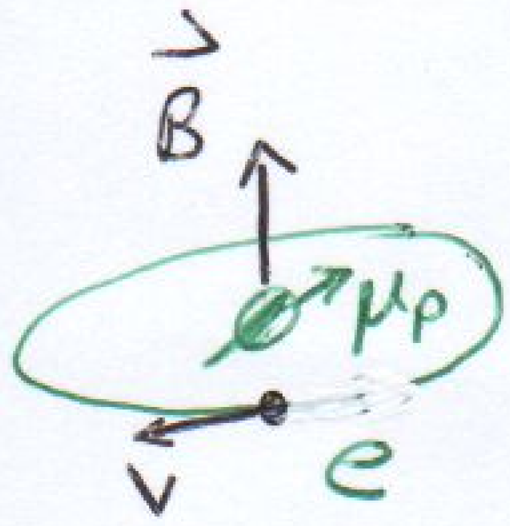
Interação hiperfinas

Agora levamos em conta que o próton tb tem spin 1/2 :

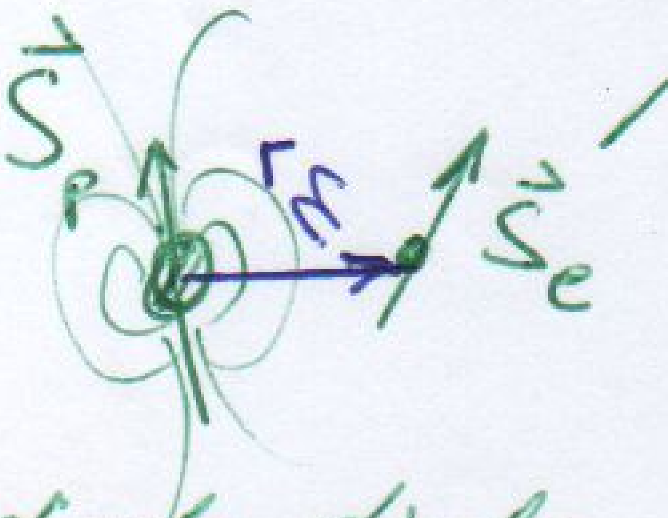
$$\vec{\mu}_p = g_p \mu_{Bp} \frac{\vec{S}_p}{\hbar} \quad , \quad \text{com } g_p \sim 5.585$$

$$\vec{\mu}_e = -g_e \mu_B \frac{\vec{S}_e}{\hbar} \qquad\qquad \mu_{Bp} = \frac{e\hbar}{2M_p} \sim \frac{\mu_B}{2000}$$

$$H'_{hf} = -\frac{\mu_0}{4\pi}\left(\frac{e}{mr^3} \vec{L}\cdot\vec{\mu}_p + \frac{3\vec{\mu}_e\cdot\hat{r}\,\vec{\mu}_p\cdot\hat{r} - \vec{\mu}_e\cdot\vec{\mu}_p}{r^3} + \frac{8\pi}{3}\vec{\mu}_e\cdot\vec{\mu}_p\,\delta(\vec{r}) \right)$$



nulo p/ $l=0$



dipolo-dipolo

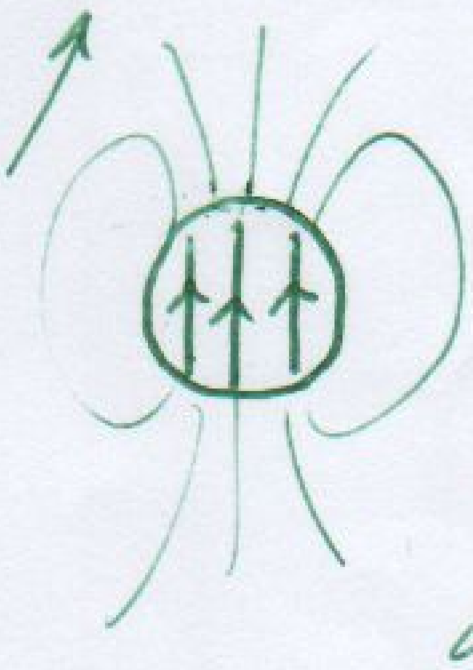
$\sim (3\cos^2\theta - 1) S_{ez} S_{pz} +$

+ termos c/ seno cos θ

todos do tipo

$$Y_{2m}\, S_{e\alpha} S_{p\beta}$$

c/ $\alpha, \beta = z, \pm$



campo magnético no interior do próton!

devido ao seu $\vec{\mu}_p$

$\Uparrow$

$\neq 0$ só p/ $l = 0$

Mas, $\langle 1S | Y_{2m} | 1S \rangle \sim \int Y^*_{00} Y_{2m} Y_{00}\, d\Omega$

$$= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int Y^*_{00} Y_{2m}\, d\Omega = 0$$

$Y_{20} \sim 3\cos^2\theta - 1$

$Y_{2\pm} \sim$ seno cos θ

Então, p/ o estado 1S, o único termo que contribui é

$$H'_{hf} = \frac{-\mu_0}{4\pi}\,\frac{8\pi}{3}\left(-\overset{2}{\overset{\shortparallel}{g_e}}\,\frac{\mu_{Be}}{\hbar}\vec{S}_e\right)\cdot g_p\frac{\mu_{Bp}}{\hbar}\vec{S}_p\,\delta(\vec{r})$$

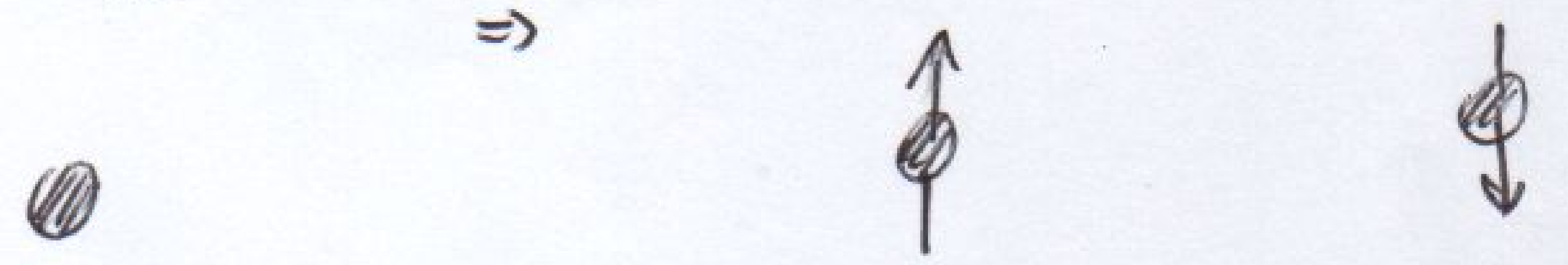
$$= \frac{\mu_0 g_p e^2}{3\,m\,M_p}\,\vec{S}_e\cdot\vec{S}_p\,\delta(\vec{r}) \;.$$

Estados da base

m_e $\underline{\uparrow}\ \underline{\downarrow}$ $\qquad$ $\underline{\uparrow}\ \underline{\downarrow}$, $\underline{\uparrow}\ \underline{\downarrow}$ $\Big\}$ 4 × degenerado

$1S_{1/2}$

$\Rightarrow$



$m_p = 1/2$ $\qquad$ $m_p = -1/2$

notação: $|1S, m_e, m_p\rangle \equiv |1S\rangle|m_e, m_p\rangle$

Elementos da matriz de perturbação nessa base:

$$\langle 1S, m_e', m_p' \,|\, H' \,|\, 1S, m_e m_p\rangle =$$

$$= \frac{\mu_0}{3}g_p\frac{e^2}{mM}\underbrace{\langle 1S|\delta(\vec{r})|1S\rangle}_{=\frac{1}{\pi a_0^3}}\cdot\langle m_e' m_p' \,|\, \vec{S}_e\cdot\vec{S}_p \,|\, m_e m_p\rangle =$$

$$= \frac{\mu_0}{3}g_p\frac{e^2}{mM}\frac{1}{\pi a_0^3}\langle m_e' m_p' \,|\, S_{ez}S_{pz} + \frac{1}{2}\left(S_{e-}S_{p+} + S_{e+}S_{p-}\right)|m_e m_p\rangle$$

$$\equiv A\left(m_e m_p\,\delta^{m_p m_p'}_{m_e m_e'} + \frac{1}{2}\delta^{m_p+1,\,m_p'}_{m_e-1,\,m_e'} + \frac{1}{2}\delta^{m_p-1,\,m_p'}_{m_e+1,\,m_e'}\right) ,$$

onde $A = \frac{\mu_0}{3}g_p\frac{e^2}{mM}\frac{\hbar^2}{\pi a_0^3}$.

Matriz W_{1S}^{hf}:

e^- p^+

$$W_{1S} = \begin{array}{c c} & \begin{array}{cccc} |\uparrow\uparrow\rangle & |\downarrow\uparrow\rangle & |\downarrow\uparrow\rangle & |\downarrow\downarrow\rangle \end{array} \\ \begin{array}{c} \langle\uparrow\uparrow| \\ \langle\downarrow\uparrow| \\ \langle\uparrow\downarrow| \\ \langle\downarrow\downarrow| \end{array} & \begin{pmatrix} 1/4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1/4 & 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 & -1/4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/4 \end{pmatrix} \cdot \mathcal{A} \end{array}$$

Dois autoestados são imediatos:

$$E^{(1)}_{1S,11} = \frac{\mathcal{A}}{4}, \quad |\uparrow\uparrow\rangle$$

$$E^{(1)}_{1S,1,-1} = \frac{\mathcal{A}}{4}, \quad |\downarrow\downarrow\rangle$$

Diagonalizando o subespaço 2×2:

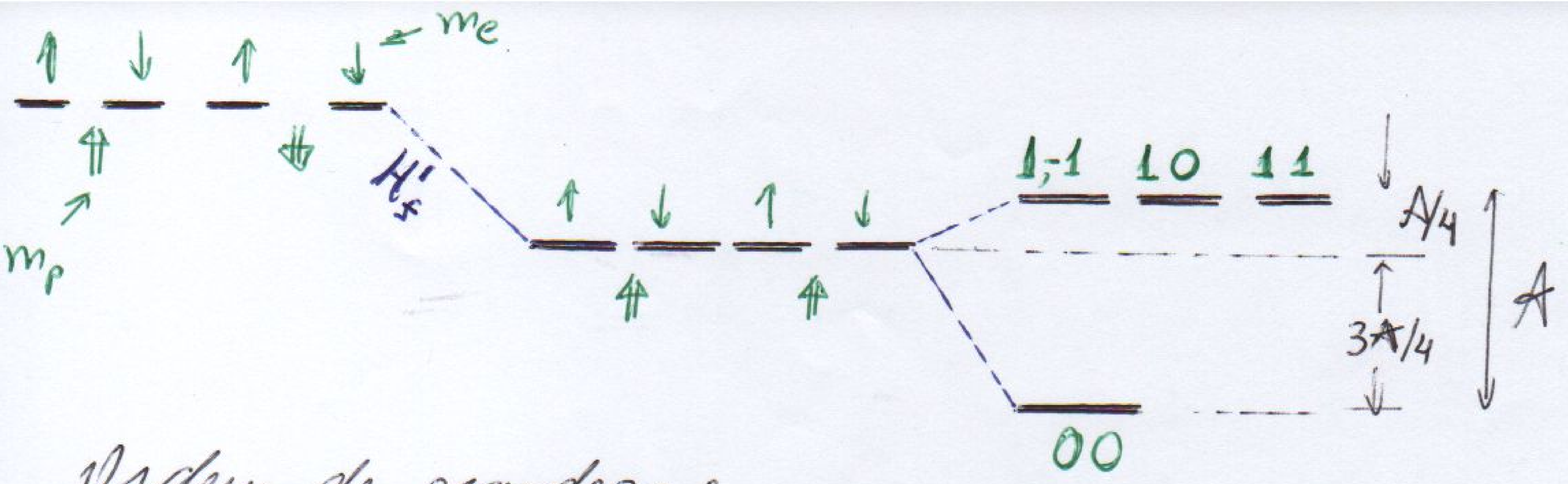
$$0 = \begin{vmatrix} -\frac{1}{4}-\lambda & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{4}-\lambda \end{vmatrix} = \frac{1}{16} + \lambda^2 + \frac{\lambda}{2} - \frac{1}{4} = 0$$

$$\Rightarrow \lambda = -3/4 \text{ e } 1/4$$

$$\lambda = 1/4 \Rightarrow E^{(1)}_{1S,10} = \mathcal{A}/4, \quad \frac{|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}$$

e

$$\lambda = -3/4 \Rightarrow E^{(1)}_{1S,00} = -3\mathcal{A}/4, \quad \frac{|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}} .$$



Ordem de grandeza:

$A = ?$ $\qquad \mu_0 = \frac{4\pi}{4\pi\varepsilon_0}\varepsilon_0\mu_0 \to 4\pi\cdot\varepsilon_0\mu_0 = 4\pi/c^2$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \to \frac{\hbar^2}{\mu e^2} = \frac{\hbar^2(m+M)}{mM\, e^2}$$

$$A \sim \frac{4\pi}{3c^2} g_p \frac{e^2}{mM}\frac{\hbar^2}{\pi\hbar^6}\frac{(mM)^3}{(m+M)^3} =$$

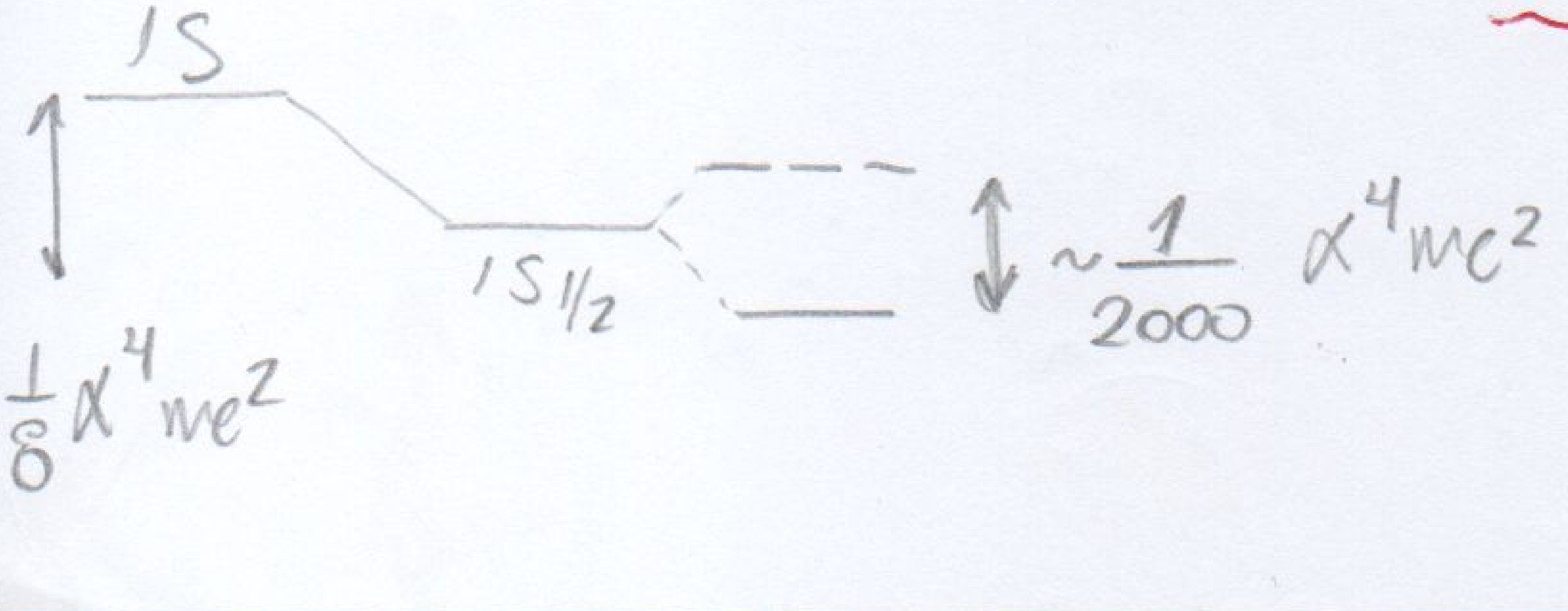
$$= \frac{4}{3} g_p \left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^4 \cdot c^2 \frac{m^2}{M(1+m/M)^3} \sim$$

$$\sim \alpha^4 \frac{m}{M}\cdot mc^2$$

A é a separação ΔE de energia entre o estado singleto e o tripleto; vale:

$$\Delta E = A = 5{,}88\cdot 10^{-6}\ eV$$

$$\Rightarrow \nu \sim 1{,}4\ GHz \quad e \quad \lambda \sim 21\ cm$$



Forma alternativa p/ diagonalizar W_{hf}^{1S}

$$\vec{S}_e \cdot \vec{S}_p = \frac{1}{2}\left(F^2 - S_e^2 - S_p^2 \right) \quad , \quad \vec{F} = \vec{S}_e + \vec{S}_p \; .$$

$\vec{S}_e \cdot \vec{S}_p$ comuta com S_e^2, S_p^2, F^2 e F_z

base : $|f, m_f\rangle$, onde

$$F^2 |f, m_f\rangle = f(f+1)\hbar^2 \, |f, m_f\rangle$$

$$F_z |f, m_f\rangle = m_f \hbar^2 |f, m_f\rangle$$

com $|m_f| \leq f$ e $|1/2 - 1/2| \leq f \leq 1/2 + 1/2$

$\Rightarrow f = 0$ ou 1

Então,

$$\langle 1S, f', m_f' | H' | 1S, f, m_f \rangle =$$

$$= \frac{\mu_0}{3} g_p \frac{e^2}{mM} \langle 1S | \delta(\vec{r}) | 1S \rangle \langle f' m_f' | \frac{F^2 - S_e^2 - S_p^2}{2} | f \, m_f \rangle$$

$$= A \cdot \frac{1}{2}\left[f(f+1) - \frac{3}{4} - \frac{3}{4} \right] \delta_{ff'} \, \delta_{m_f m_f'} \; ,$$

c/ $f = 0$ ou 1 .

diagonal!

$$\begin{array}{c|cccc} & |0,0\rangle & |1,-1\rangle & |1\,0\rangle & |1\,1\rangle \\ \hline \langle 0\,0| & \multicolumn{4}{c}{\multirow{4}{*}{$\begin{pmatrix} -3/2 & & & \\ & 1/2 & & \\ & & 1/2 & \\ & & & 1/2 \end{pmatrix} \cdot \frac{A}{2}$}} \\ \langle 1\,-1| & \\ \langle 1\,0| & \\ \langle 1\,1| & \end{array}$$

$\Rightarrow$ singleto c/ $E^{(1)}_{1S,1\,0} = -3A/4$ e tripleto c/ $E^{(1)}_{1S,1,\pm 1} = A/4$.