

Hamiltonianos Atômicos

Bruna Magno

Universidade Federal do Rio de Janeiro

brunasmagno@gmail.com



Resumo

Os Hamiltonianos Atômicos são operadores que descrevem os níveis de energia de um elétron no átomo. Acreditava-se que para $Z > 137$ (onde Z é a quantidade de prótons no núcleo do átomo) que o operador de Dirac (Hamiltoniano Relativístico) era desprovido de sentido pois a energia do seu estado fundamental do espectro discreto torna-se imaginária, $E_{1s} = mc^2 \sqrt{1 - (Z\alpha)^2}$ (onde $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$) Mas basta definir o operador de Dirac como um operador auto-adjunto para contornarmos este problema no espectro.

Operador Auto-Adjunto

Caso o operador seja auto-adjunto temos: espectro real, evolução unitária do sistema e decomposição espectral do operador.

Definição 1. (Operador Adjunto) Seja A um operador em \mathcal{H} com domínio $D(A) \subset \mathcal{H}$. O adjunto de A , A^* , é definido no domínio

$$D(A^*) \equiv \{x \in \mathcal{H}; |\langle Ay, x \rangle| \leq C_x \|y\| \text{ para algum } C_x \text{ (independente de } y) \text{ e para todo } y \in D(A)\}$$

como um mapa $A^* : D(A^*) \rightarrow \mathcal{H}$ satisfazendo

$$\langle Ay, x \rangle = \langle y, A^*x \rangle \text{ para todo } y \in D(A) \text{ e todo } x \in D(A^*).$$

Definição 2. (Operador Auto-Adjunto) Um operador A é chamado auto-adjunto se $A = A^*$, ou seja, se A é simétrico e $D(A) = D(A^*)$.

Como nem sempre um operador será auto-adjunto, então procuramos saber o 'quão longe' ele está dessa propriedade analisando se ele possui extensão auto-adjunta e se esta extensão é única. Quando um operador tiver uma única extensão auto-adjunta será chamado de *essencialmente auto-adjunto*.

Operador Não-Relativístico

Neste caso o operador com potencial de Coulomb é $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{Ze}{|x|}$ onde m é a massa do elétron, Z é o número atômico e $\Delta = \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial x_j^2}$. A menos de constantes podemos considerar apenas $H = -\Delta + V$.

Teorema 1. (Teorema de Kato) Seja $V \in L^2(\mathbb{R}^n) + L^\infty(\mathbb{R}^n)$ uma função mensurável a valores reais. Então $-\Delta + V$ é essencialmente auto-adjunto em $C_0^\infty(\mathbb{R}^n)$.

Portanto o operador não-relativístico com potencial coulombiano é essencialmente auto-adjunto em $C_0^\infty(\mathbb{R}^n)$, note que não há dependência no número atômico Z .

Caso Relativístico

No caso relativístico temos o operador de Dirac

$$H = -c\alpha \cdot \mathbf{p} - \beta mc^2 + V(x)I_4 \quad (1)$$

onde m é a massa da partícula, $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$, e β e α_j são matrizes hermitianas 4×4 , onde α_j e $\beta = \alpha_4$ satisfazem a relação de anti-comutação $\alpha_j \alpha_k + \alpha_k \alpha_j = 2\delta_{jk}I_4$, $j, k = 1, 2, 3, 4$, onde $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ é o operador de momento, isto é, o gradiente em coordenadas cartesianas ($\nabla = (\frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial x_2}, \frac{\partial}{\partial x_3})$), e $V(x)$ é um potencial central. Para este caso utilizamos uma análise diferente da que fizemos para o operador Não-Relativístico. Aqui o fato do potencial de Coulomb ser central é fundamental, diferente da abordagem pelo Teorema de Kato.

Definição 3. (Índices de Deficiência) Suponha que A seja um operador simétrico. Seja

- $\mathcal{K}_+ = \text{Ker}(\nu - A^*) = \text{Ran}(\nu + A)^\perp$
- $\mathcal{K}_- = \text{Ker}(\nu + A^*) = \text{Ran}(-\nu + A)^\perp$, onde \mathcal{K}_+ e \mathcal{K}_- são chamados subespaços deficientes de A . O par de números n_+ , n_- , dados por $n_+(A) = \dim(\mathcal{K}_+)$, $n_-(A) = \dim(\mathcal{K}_-)$ são chamados índices de deficiência de A .

Teorema 2. (Von Neumann) Seja A um operador simétrico fechado com índices de deficiência n_+ e n_- . Então,

- A é auto-ajunto se, e somente se, $n_+ = 0 = n_-$.
- A tem extensões auto-adjuntas se, e somente se, $n_+ = n_-$.

No caso do operador de Dirac teremos os seguintes índices de deficiência:

Teorema 3. (Operador de Dirac) Seja H o operador de Dirac com potencial de Coulomb com $V(x) = \frac{\nu}{|x|}$ definido em $C_0^\infty(\mathbb{R}^3)$. Então os índices de deficiência são:

- $(0, 0)$ se $|\nu| \leq \frac{\sqrt{3}}{2}$,
 - $(2n(n+1), 2n(n+1))$ se $n^2 - \frac{1}{4} < \nu^2 \leq (n+1)^2 - \frac{1}{4}$
- Onde $\nu = -\alpha Z$, com Z sendo o número atômico.

Disso segue que H é essencialmente auto-adjunto em $C_0^\infty(\mathbb{R}^3)$ para $Z \leq 118$ e possui famílias de extensões auto-adjuntas para $Z > 118$.

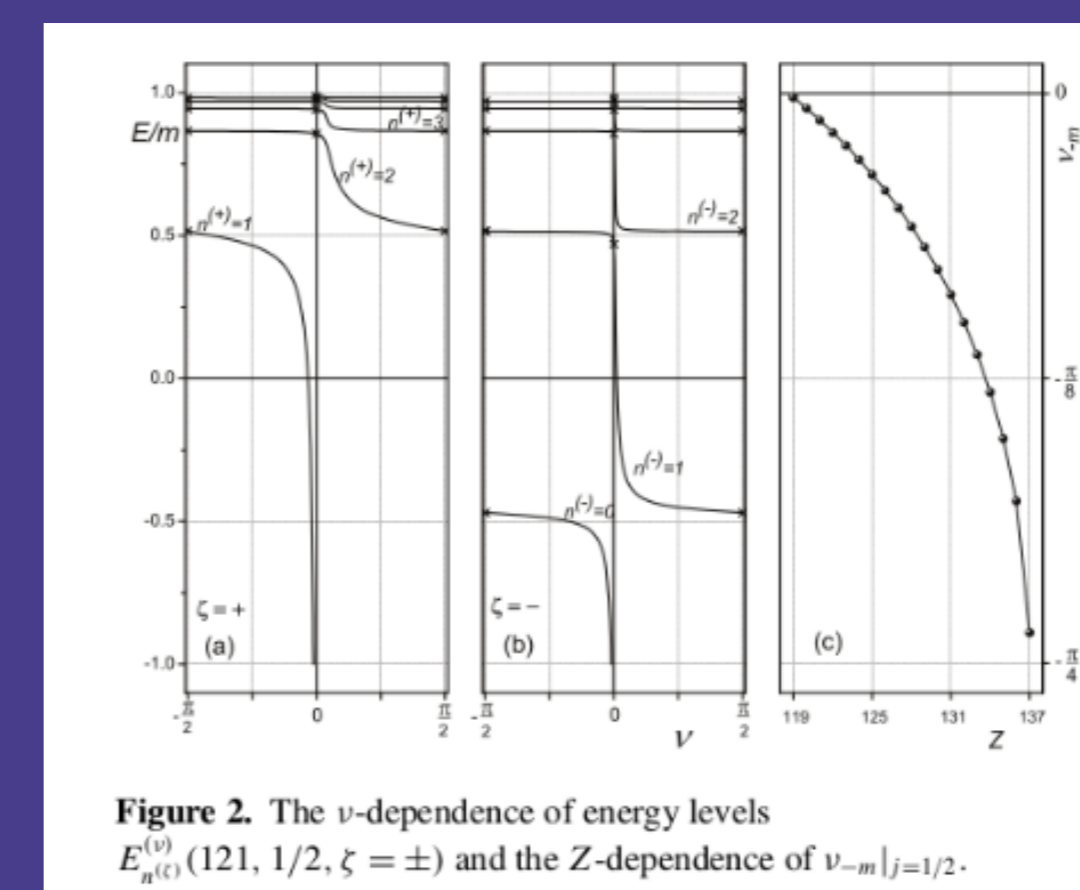


Figura 1: Dependência dos níveis de energia (Retirado de [5])

Conclusão

Deste modo, concluímos que definindo o Hamiltoniano Atômico como um operador auto-adjunto seu espectro estará contido nos reais. No caso não-relativístico o operador será essencialmente auto-adjunto independente do número atômico. No caso relativístico, para números atômicos $Z \leq 118$ existe uma única extensão auto-adjunta do operador e para $Z > 118$ temos famílias de extensões auto-adjuntas. Curiosamente até o momento o átomo de maior número atômico sintetizado é o Oganesson com $Z = 118$.

Referências

- [1] ERWIN KREYSZIG, *Introductory Functional Analysis with Applications*, Wiley Classics Library, EUA, 1989.
- [2] JOACHIM WEIDMANN, *Spectral Theory of Ordinary Differential Operators*, Springer, 1987.
- [3] ALBERT MESSIAH, *Quantum Mechanics*, Dover Publications, 1999.
- [4] P. H. HISLOP, I. M. SIGAL, *Introduction to Spectral Theory With Applications to Schrödinger Operators*, Springer, 1996.
- [5] D. M. GITMAN, A. D. LEVIN, I. V. Tyutin, B. L. Voronov, *Electronic structure of super heavy atoms revisited*. URL: <http://iopscience.iop.org/1402-4896/87/3/038104>
- [6] T. KATO, *Schrödinger Operators with Singular Potentials*, Israel J. Math. 13, 1973.

Agradecimentos

Agradeço à CAPES.