

Teoria de Perturbação Estacionária.

- Nestes últimos meses desenvolvemos uma ferramenta poderosa para descrever o mundo microscópico.

Sabemos {

- $|\psi\rangle \rightarrow$ toda a informação;
- $|\psi(t)\rangle \rightarrow$ o futuro;
- Resultados possíveis de medidas e suas probabilidades;
- Estados estacionários e suas consequências;
- Estados do contínuo \rightarrow seções de choque;
- Spin \rightarrow momento angular - álgebra.

- Infelizmente, temos um problema: Pouquíssimos problemas têm solução exata.

Entre eles {

- Oscilador Harmônico Simples;
- Átomo de Hidrogênio não relativístico.

- Progredir exige aproximar e controlar aproximações. Enveredaremos por essa trilha, sabendo que a meta é descrever adequadamente a natureza.
- Métodos aproximativos ajudarão a resolver problemas como:
 - Átomos (hélio e demais da tabela periódica);
 - Moléculas, cristais, DNA; etc.;
 - Efeitos relativísticos; etc.
- Objetivo inicial: Teoria de perturbação Estacionária.

Métodos de aproximação

O fato é que poucos problemas podem ser resolvidos exatamente. Isto vale para a Mecânica Clássica e para a Mecânica Quântica. É preciso desenvolver a arte de aproximar, sem perder o foco da realidade experimental (temos que aprender a controlar erros de aproximação para prever e reproduzir os dados experimentais). Hoje, temos computadores para ajudar nesta tarefa. Um bom começo: isole os efeitos principais, entenda-os. Inclua os detalhes finos por:

Teoria de Perturbação independente do tempo.

Começamos definindo: $H = H_0 + W$ onde, se $W = 0$, o problema tem solução

conhecida, isto é:
$$\begin{cases} H_0 |\varphi_p^i\rangle = E_p^{(0)} |\varphi_p^i\rangle \rightarrow i \text{ é a degenerescência.} \\ \{|\varphi_p^i\rangle\} \text{ e } \{E_p^{(0)}\} \text{ resultam da solução desta equação.} \end{cases}$$

O objetivo é achar uma solução aproximada para $(H_0 + W)|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$ onde W é definido como sendo a perturbação do sistema. De um modo geral, W não é o potencial completo e sim um pedaço dele.

Exemplo: átomo de hidrogênio em um campo elétrico (ou magnético) externo

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r} \text{ e } W \text{ é o potencial devido à interação com } \mathbf{E} \text{ ou } \mathbf{B}.$$

Métodos de aproximação

Costuma-se resolver: $(H_0 + \lambda \hat{W})|\psi_n\rangle = E_n(\lambda)|\psi_n\rangle$ onde λ é um parâmetro real, contínuo, tal que:

- $W(t) = W(0) \rightarrow$ perturbação não depende do tempo (situação estacionária);
- $W = \lambda \hat{W} \rightarrow \lambda$ será útil para estabelecer uma hierarquia do efeito perturbativo;
- λ ajuda a controlar o “número” de vezes que a perturbação entra na conta;
- λ pode ser visto como um parâmetro variando entre 0 e 1,

onde $\begin{cases} \lambda = 0 \rightarrow \text{corresponde à Hamiltoniana sem perturbação,} \\ \lambda = 1 \rightarrow \text{corresponde ao problema que queremos resolver;} \end{cases}$

- no final tomaremos $\lambda = 1$;
- em situações físicas, onde vale a teoria de perturbação, esperamos ver uma transição suave de $|\varphi_n^i\rangle$ para $|\psi_n\rangle$ e de $E_n^{(0)}$ para $E_n(\lambda)$ quando λ é ligado de 0 para 1.

O método consiste na expansão dos autovalores de energia e dos autokets de energia em potências de λ . Se o método for de interesse prático, boas aproximações podem ser obtidas com 1 ou 2 termos da expansão.

Efeitos da Perturbação (o que pode acontecer?)

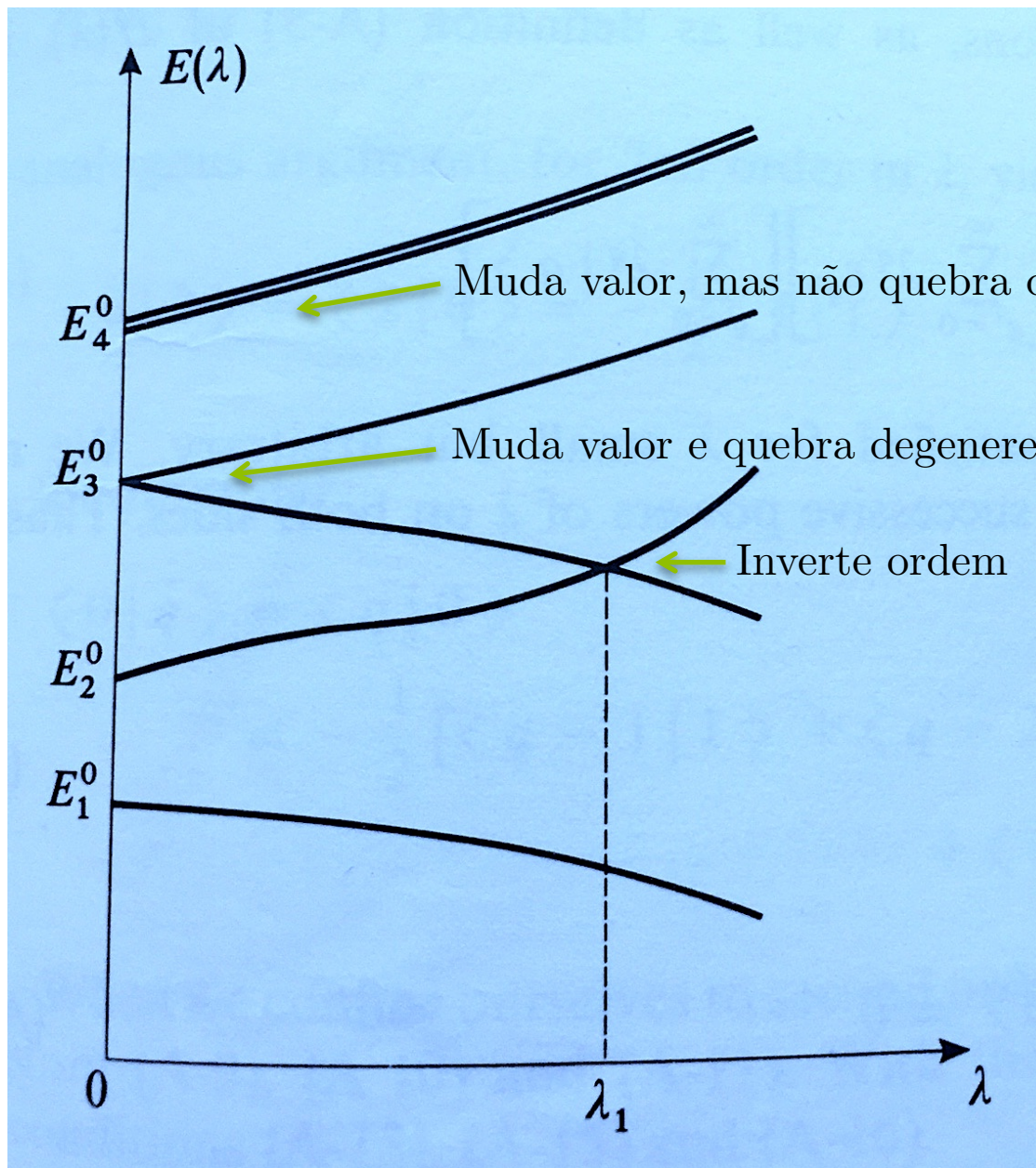


Figura 1 do capítulo XI do livro texto

Teoria de Perturbação Estacionária.

- Para começar, suponha conhecida a solução de $H_0|\varphi_p^i\rangle = E_p^{(0)}|\varphi_p^i\rangle$.

Sabemos que $\sum_p \sum_i |\varphi_p^i\rangle\langle\varphi_p^i| = \mathbb{1}$ ou seja, $\{|\varphi_p^i\rangle\}$ é um conjunto completo e que

pode ser apropriadamente orto-normalizado, com $\langle\varphi_p^i|\varphi_{p'}^{i'}\rangle = \delta_{pp'}\delta_{ii'}$, feito discreto para simplificar.

- Solução aproximada da equação de autovalor de $H(\lambda)$:

$$\overbrace{(H_0 + \lambda\hat{W})} \left| \psi_n \right\rangle = E_n(\lambda) \left| \psi_n \right\rangle$$

A estratégia começa supondo que:
$$\begin{cases} E(\lambda) = \epsilon_0 + \lambda\epsilon_1 + \lambda^2\epsilon_2 + \dots\lambda^q\epsilon_q + \dots \\ |\psi(\lambda)\rangle = |0\rangle + \lambda|1\rangle + \lambda^2|2\rangle + \dots\lambda^q|q\rangle + \dots \end{cases}$$

Substituição direta na equação acima

$$(H_0 + \lambda\hat{W}) \left[\sum_{q=0}^{\infty} \lambda^q |q\rangle \right] = \left[\sum_{q'=0}^{\infty} \lambda^{q'} \epsilon_{q'} \right] \left[\sum_{q=0}^{\infty} \lambda^q |q\rangle \right]$$

- A ideia é que esta equação precisa ser satisfeita em todas as ordens de λ . Note que do lado esquerdo aparecem λ^q e λ^{q+1} e do lado direito $\lambda^{q+q'}$. Como precisamos igualar termos de mesma ordem. Pense em um polinômio de ordem infinita e pergunte, quando ele é zero para qualquer valor de λ ? Só se todos os coeficientes forem zero.

Teoria de Perturbação Estacionária.

- A equação do slide anterior, reescrita aqui para facilitar,

$$(H_0 + \lambda \hat{W}) \left[\sum_{q=0}^{\infty} \lambda^q |q\rangle \right] = \left[\sum_{q'=0}^{\infty} \lambda^{q'} \epsilon_{q'} \right] \left[\sum_{q=0}^{\infty} \lambda^q |q\rangle \right],$$

fornece: $[H_0|0\rangle - \epsilon_0|0\rangle] \lambda^0 + [H_0|1\rangle + \hat{W}|0\rangle - \epsilon_0|1\rangle - \epsilon_1|0\rangle] \lambda^1 \dots \mathcal{O}(\lambda)^2$

- *ordem zero*: $\lambda^0 \Rightarrow H_0|0\rangle = \epsilon_0|0\rangle$ (soluções conhecidas);
- *primeira ordem*: $\lambda^1 \Rightarrow [H_0|1\rangle + \hat{W}|0\rangle - \epsilon_0|1\rangle - \epsilon_1|0\rangle] = 0$, que pode ser reescrita por: $(H_0 - \epsilon_0)|1\rangle + (\hat{W} - \epsilon_1)|0\rangle = 0$;
- *segunda ordem*: $\lambda^2 \Rightarrow (H_0 - \epsilon_0)|2\rangle + (\hat{W} - \epsilon_1)|1\rangle - \epsilon_2|0\rangle = 0$;
- *q-ésima ordem*: $\lambda^q \Rightarrow (H_0 - \epsilon_0)|q\rangle + (\hat{W} - \epsilon_1)|q-1\rangle - \epsilon_2|q-2\rangle - \dots - \epsilon_q|0\rangle = 0$.

Comentários

- Os kets $|1\rangle, \dots |q\rangle$ não são os autokets de H_0 e precisam ser encontrados.
- Nesta disciplina, nos preocuparemos apenas com as 3 primeiras ordens: negligenciaremos termos de ordem superior à 2.
- É bom lembrar que $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ define $|\psi\rangle$ a menos de um fator constante de nossa escolha.
- Os autores de nosso livro texto escolheram normalizar $|\psi(\lambda)\rangle$ fazendo o produto $\langle 0|\psi(\lambda)\rangle$ real.

Teoria de Perturbação Estacionária.

- Essa estratégia de normalização fornece:
- *ordem zero*: $\lambda^0 \rightarrow \langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle = \langle 0 | \psi(\lambda) \rangle = \langle 0 | 0 \rangle = 1$
- *primeira ordem*: $\lambda^1 \rightarrow \langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle = (\langle 0 | + \lambda \langle 1 |) (|0\rangle + \lambda |1\rangle) = 1$

ou seja $\langle 0 | 0 \rangle + \lambda (\langle 1 | 0 \rangle + \langle 0 | 1 \rangle) + \mathcal{O}(\lambda^2) = 1$. Como
$$\begin{cases} \langle 0 | 0 \rangle = 1 \\ \mathcal{O}(\lambda^2) \approx 0 \\ \langle 0 | 1 \rangle \text{ é real} \end{cases} \Rightarrow \langle 0 | 1 \rangle = 0$$

- *segunda ordem*: $\lambda^2 \rightarrow \langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle = (\langle 0 | + \lambda \langle 1 | + \lambda^2 \langle 2 |) (|0\rangle + \lambda |1\rangle + \lambda^2 |2\rangle) = 1$
 $\langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle = \langle 0 | 0 \rangle + \lambda (\langle 1 | 0 \rangle + \langle 0 | 1 \rangle) + \lambda^2 (\langle 0 | 2 \rangle + \langle 1 | 1 \rangle + \langle 2 | 0 \rangle) + \mathcal{O}(\lambda^3) = 1$

Como
$$\begin{cases} \langle 0 | 0 \rangle = 1 \\ \mathcal{O}(\lambda^3) \approx 0 \\ \langle 0 | 1 \rangle = 0 \\ \langle 0 | \psi(\lambda) \rangle = 0 \text{ é real} \end{cases} \Rightarrow \langle 0 | 2 \rangle + \langle 1 | 1 \rangle + \langle 2 | 0 \rangle = 0, \text{ com } \langle 0 | 2 \rangle \text{ real, pois}$$

$\langle 0 | \psi(\lambda) \rangle = \langle 0 | 0 \rangle + \lambda \langle 0 | 1 \rangle + \lambda^2 \langle 0 | 2 \rangle =$ é por hipótese real, e \therefore , como $\langle 0 | 0 \rangle = 1$

e $\langle 0 | 1 \rangle = 0 \Rightarrow \langle 0 | 2 \rangle$ também é real. Assim $\langle 0 | 2 \rangle = \langle 2 | 0 \rangle = -\frac{\langle 1 | 1 \rangle}{2}$

- *q-ésima ordem*: $\lambda^q \rightarrow$
 $\langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle = (\langle 0 | + \lambda \langle 1 | + \dots + \lambda^q \langle q |) (|0\rangle + \lambda |1\rangle + \dots + \lambda^q |q\rangle) = 1$

Teoria de Perturbação Estacionária.

- Reagrupando, temos:

$$\langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle = \langle 0|0 \rangle + \lambda(\langle 0|1 \rangle + \langle 1|0 \rangle) + \lambda^2(\langle 0|2 \rangle + \langle 1|1 \rangle + \langle 2|0 \rangle) + \dots$$

$$\dots \lambda^q(\langle 0|q \rangle + \langle 1|q-1 \rangle + \dots \langle q|0 \rangle) = 1.$$

$$\text{Como } \begin{cases} \langle 0|0 \rangle = 1; \\ \langle 0|1 \rangle + \langle 1|0 \rangle = 0; \\ \langle 0|2 \rangle + \langle 1|1 \rangle + \langle 2|0 \rangle = 0 \\ \text{e todos os anteriores} = 0 \end{cases} \Rightarrow \langle 0|q \rangle + \langle 1|q-1 \rangle + \dots \langle q|0 \rangle = 0.$$

Mas, por hipótese $\langle 0|\psi(\lambda)\rangle = \langle 0|0\rangle + \lambda^1\langle 0|1\rangle + \lambda^2\langle 0|2\rangle + \dots + \lambda^q\langle 0|q\rangle$ é real. Como cada um dos termos anteriores é real, temos que $\langle 0|q\rangle$ também é real.

$$\text{Assim, } \langle 0|q \rangle = \langle q|0 \rangle = -\frac{1}{2} [\langle 1|q-1 \rangle + \langle 2|q-2 \rangle + \dots \langle q-1|2 \rangle + \langle q-1|1 \rangle]$$

Comentários adicionais

- A equação $H_0|0\rangle = \epsilon_0|0\rangle$ diz que $|0\rangle = |\varphi_p^i\rangle$, um dos auto-estados de H_0 com auto-valor $\epsilon_0 = E_p^{(0)}$. Esperado, pois quando $\lambda \rightarrow 0$ $\begin{cases} H \rightarrow H_0 \text{ e } \therefore \\ E_p(\lambda) \rightarrow E_p^{(0)} \end{cases}$
- Isso implica que se $E_p^{(0)}$ não é degenerado, $E_p(\lambda)$ também não é.
- Para facilitar a compreensão, separaremos o caso não-degenerado do caso degenerado.

Teoria de Perturbação Estacionária de um nível não-degenerado.

- Suponha $H_0|\varphi_n\rangle = E_n^{(0)}|\varphi_n\rangle$, tal que $E_n^{(0)}$ é não-degenerado. Calcularemos as modificações em $E_n^{(0)}$ e $|\varphi_n\rangle$ devido à W . Ou seja, acharemos $|\psi(\lambda)\rangle$ e $E_n(\lambda)$,

sabendo que no $\lim_{\lambda \rightarrow 0} H(\lambda) = H_0$ e \therefore

$$\begin{cases} \lim_{\lambda \rightarrow 0} E_n(\lambda) = \epsilon_0 = E_n^{(0)} \\ \lim_{\lambda \rightarrow 0} |\psi(\lambda)\rangle = |0\rangle = |\varphi_n\rangle \end{cases}$$

- Consideraremos λ pequeno o suficiente para que $|\psi(\lambda)\rangle$ continue não-degenerado. Veja slide 4 (curvas que se cruzam). Seria na situação $\lambda \ll \lambda_1$.
- **Correção de primeira ordem.**

Nossa equação em primeira ordem (slide 6) é: $(H_0 - \epsilon_0)|1\rangle + (\hat{W} - \epsilon_1)|0\rangle = 0$.
 Projete $\langle\varphi_n|$ sobre ela, pela esquerda e encontre:

$$\langle\varphi_n|H_0 - \epsilon_0|1\rangle + \langle\varphi_n|\hat{W} - \epsilon_1|0\rangle = 0$$

Lembre que $|0\rangle = |\varphi_n\rangle$, auto-vetor de H_0 com autovalor $\epsilon_0 = E_n^{(0)}$ e obtenha:

$\langle\varphi_n|\hat{W} - \epsilon_1|\varphi_n\rangle = 0$, onde usamos que $\langle\varphi_n|H_0 - \epsilon_0|1\rangle = 0$, uma vez que H_0 é Hermiteano e $\langle\varphi_n|H_0 = \langle\varphi_n|E_n^{(0)}$. Isso permite escrever: $\epsilon_1 = \langle\varphi_n|\hat{W}|\varphi_n\rangle$

Assim, a energia do estado estudado com correção de primeira ordem, fica:

$$E_n(\lambda) = \epsilon_0 + \lambda\epsilon_1 + \mathcal{O}(\lambda^2) = E_n^{(0)} + \langle\varphi_n|\lambda\hat{W}|\varphi_n\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2) = E_n^{(0)} + \langle\varphi_n|W|\varphi_n\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

A correção de primeira ordem é o valor médio de $W \rightarrow \langle\varphi_n|W|\varphi_n\rangle$.

Teoria de Perturbação Estacionária de um nível não-degenerado.

- Correções em primeira ordem no auto-vetor $|\varphi_n\rangle$.

Projetamos nossa equação em primeira ordem, $(H_0 - \epsilon_0)|1\rangle + (\hat{W} - \epsilon_1)|0\rangle = 0$ em $\langle\varphi_n|$. E o resto do espaço? Ela precisa ser satisfeita em um espaço completo.

Projete $\langle\varphi_p^i|$ sobre ela, onde i é a degenerescência (nossa hipótese inicial é que apenas o estado estudado é não-degenerado). Tal projeção fornece:

$$\langle\varphi_p^i|H_0 - \epsilon_0|1\rangle + \langle\varphi_p^i|\hat{W} - \epsilon_1|0\rangle = 0.$$

$$\text{Como } \begin{cases} \langle\varphi_p^i|H_0 = \langle\varphi_p^i|E_p^{(0)} \\ \langle\varphi_p^i|0\rangle = \langle\varphi_p^i|\varphi_n\rangle = 0 \text{ para } p \neq n \end{cases} \Rightarrow \langle\varphi_p^i|E_p^{(0)} - E_n^{(0)}|1\rangle + \langle\varphi_p^i|\hat{W}|\varphi_n\rangle = 0.$$

Ou seja, $\langle\varphi_p^i|1\rangle = \frac{1}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}} \langle\varphi_p^i|\hat{W}|\varphi_n\rangle$. Isso vale para $p \neq n$. Para $p = n$ (ver slide 7), tínhamos $\langle\varphi_n|1\rangle = 0$. Isso permite escrever

$$|1\rangle = \mathbb{1}|1\rangle = \sum_p \sum_i |\varphi_p^i\rangle \langle\varphi_p^i|1\rangle = \sum_{p \neq n} \sum_i |\varphi_p^i\rangle \frac{1}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}} \langle\varphi_p^i|\hat{W}|\varphi_n\rangle.$$

Consequentemente, de $|\psi_n(\lambda)\rangle = |0\rangle + \lambda|1\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2)$, obtemos:

$$|\psi_n(\lambda)\rangle = |\varphi_n\rangle + \sum_{p \neq n} \sum_i |\varphi_p^i\rangle \frac{1}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}} \langle\varphi_p^i|W|\varphi_n\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

Teoria de Perturbação Estacionária de um nível não-degenerado.

□ Comentários sobre a correção em primeira ordem no auto-vetor $|\varphi_n\rangle$.

$$|\psi_n(\lambda)\rangle = |\varphi_n\rangle + \sum_{p \neq n} \sum_i |\varphi_p^i\rangle \frac{1}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}} \langle \varphi_p^i | W | \varphi_n \rangle + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

- Os estados que contribuem na expansão de $|\psi_n(\lambda)\rangle$ dependem do acoplamento $\langle \varphi_p^i | W | \varphi_n \rangle$. Por simetria, muitos podem ser nulos. Por exemplo, se $H_0 = \frac{P^2}{2\mu} + V$

e na representação das coordenadas, V e W forem pares,
$$\begin{cases} W(-\mathbf{r}) = +W(\mathbf{r}) \\ e \\ V(-\mathbf{r}) = +V(\mathbf{r}), \end{cases} \Rightarrow$$

os auto-estados de H_0 terão paridade bem definida e o acoplamento com W só será diferente de zero se o integrando de $\langle \varphi_p^i | W | \varphi_n \rangle$ for par. Neste caso, se $\varphi_n(\mathbf{r})$ for par (ímpar), só o $\varphi_p^i(\mathbf{r})$ par (ímpar) contribue.

- Quanto maior o acoplamento $\langle \varphi_p^i | W | \varphi_n \rangle$ e menor a distância entre os níveis $(E_n^{(0)} - E_p^{(0)})$, maior a presença de $|\varphi_p^i\rangle$ na expansão.
- Colocando de uma outra forma, o auto-estado $|\varphi_p^i\rangle$, de H_0 , não contribuirá se $|E_n^{(0)} - E_p^{(0)}| \gg |\langle \varphi_p^i | W | \varphi_n \rangle|$. Por outro lado, não basta W pequeno, para $|\varphi_p^i\rangle$ deixar de afetar $|\varphi_n\rangle$, se $|E_n^{(0)} - E_p^{(0)}| \ll |\langle \varphi_p^i | W | \varphi_n \rangle|$.