

Teoria de Perturbação independente do tempo: caso degenerado

Até aqui $\begin{cases} \lim_{\lambda \rightarrow 0} E_n = E_n^{(0)} \\ \lim_{\lambda \rightarrow 0} |n\rangle = |n^{(0)}\rangle \end{cases}$  Se degenerado, $|n\rangle$ vai para qual dos $\{|n_i^{(0)}\rangle\}$?

Uma maneira de descrever kets degenerados em energia é tomar A , tal que $[A, H_0] = 0$ (se necessário for, tome também B, C , etc.) até que exista um único ket para cada conjunto de números $(E_n^{(0)}, a_i, b_j, c_\ell \text{ etc.})$.

simbolizados por $k^{(0)}$

Para facilitar, suponha que baste A para quebrar a degenerescência. Agora, se $[H, A] \neq 0$ por que $[V, A] \neq 0$, os autokets de H , em ordem zero, não serão autokets de A . Ao ligar λ os kets do espaço degenerado, $\{|n_i^{(0)}\rangle\}$, misturariam entre si e ao desligá-lo, o ket perturbado não iria de forma suave para um deles e sim para uma mistura deles. Além disso, a expressão $\frac{V_{nk}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$ teria uma

singularidade, pois $\begin{cases} V_{nk} \neq 0 \\ E_n^{(0)} - E_k^{(0)} = 0 \end{cases}$

Precisamos mudar o método para acomodar esta situação

Teoria de Perturbação independente do tempo: caso degenerado

As singularidades ficam evidentes nas expressões do caso não-degenerado,

$$\Delta_n = \lambda V_{nn} + \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{V_{nk} V_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} \frac{V_{kn}}{E_n - E_k^{(0)}} |k^{(0)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

caso incluíssemos na soma em k os estados do sub-espço degenerado, com o mesmo autovalor $E_n^{(0)}$, mas com $V_{kn} \neq 0$. Para resolver isso, escolheremos uma base de kets do sub-espço de degenerescência de ordem g (chamaremos este sub-espço de D), tal que $V_{nk} = 0$ p/ $k \neq n$ com $|k^{(0)}\rangle \in D$.

O novo formalismo

Degenerescência g significa que existem g autokets de H_0 com a mesma energia $E_D^{(0)}$, não-perturbada. Suponha que com auxílio de A possamos definir um subconjunto de kets de forma única, pelo par $(E_D^{(0)}, a_i)$. Chamaremos estes kets de $\{|m^{(0)}\rangle\}$. Quando ligamos V , suponha que a degenerescência é removida (cada autovalor corresponde à um único autoket). Chamaremos estes kets de $|\ell^{(0)}\rangle$.

Note que quando $\lambda \rightarrow 0 \Rightarrow |\ell\rangle \rightarrow |\ell^{(0)}\rangle$ podem ser diferentes de $|m^{(0)}\rangle$

Teoria de Perturbação independente do tempo: caso degenerado

De qualquer maneira $\{|\ell^{(0)}\rangle\}$ e $\{|m^{(0)}\rangle\}$ estão ligados (descrevem o mesmo sub-espço D), por $|\ell^{(0)}\rangle = \sum_{m \in D} |m^{(0)}\rangle \langle m^{(0)}|\ell^{(0)}\rangle$.

A proposta é:

- (1) tome a equação básica: $(E_n^{(0)} - H_0)|n\rangle = (\lambda V - \Delta_n)|n\rangle$
- (2) aplique para o autovalor degenerado $E_D^{(0)}$, isto é:

$$(E_D^{(0)} - H_0)|\ell\rangle = (\lambda V - \Delta_\ell)|\ell\rangle$$
- (3) Substitua $\begin{cases} |\ell\rangle = |\ell^{(0)}\rangle + \lambda|\ell^{(1)}\rangle + \dots \\ \Delta_\ell = \lambda\Delta_\ell^{(1)} + \lambda^2\Delta_\ell^{(2)} + \dots \end{cases}$ e obtenha
- (4) $\begin{cases} \text{(a) ordem } \lambda^{(0)} : 0 = 0 \\ \text{(b) ordem } \lambda^{(1)} : (E_D^{(0)} - H_0)|\ell^{(1)}\rangle = (V - \Delta_\ell^{(1)})|\ell^{(0)}\rangle = \\ = (V - \Delta_\ell^{(1)}) \sum_{m \in D} |m^{(0)}\rangle \langle m^{(0)}|\ell^{(0)}\rangle \end{cases}$
- (5) multiplique esta última equação por $\langle m'^{(0)}|$ (bra que $\in D^\dagger$) e obtenha $\sum_m V_{m'm} \langle m^{(0)}|\ell^{(0)}\rangle = \Delta_\ell^{(1)} \langle m'^{(0)}|\ell^{(0)}\rangle$

Este resultado na forma matricial fica:

$$\begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} & \dots \\ V_{21} & V_{22} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle 1^{(0)}|\ell^{(0)}\rangle \\ \langle 2^{(0)}|\ell^{(0)}\rangle \\ \vdots \end{pmatrix} = \Delta_\ell^{(1)} \begin{pmatrix} \langle 1^{(0)}|\ell^{(0)}\rangle \\ \langle 2^{(0)}|\ell^{(0)}\rangle \\ \vdots \end{pmatrix}$$

Uma equação de autovalor de V em D .

Teoria de Perturbação independente do tempo: caso degenerado

Algumas considerações:

- Para resolver a equação matricial, tome $\text{Det}(V - \Delta_\ell^{(1)} \mathbb{1}) = 0$; ache os autovalores, substitua-os de volta e ache $\langle m^{(0)} | \ell^{(0)} \rangle$ para cada ℓ .
- Feito isso, teremos a correção de primeira ordem nas energias, $\Delta_\ell^{(1)}$, e de ordem zero nos autokets, os $|\ell^{(0)}\rangle$.
- No limite de $\lambda \rightarrow 0$, $|\ell\rangle$ vai para $|\ell^{(0)}\rangle$ (uma combinação dos $|m^{(0)}\rangle$ de D).
- Se o sub-espço D fosse o espaço inteiro, teríamos resolvido o problema exatamente ao diagonalizar V (estaríamos diagonalizando H no espaço todo).
- A presença de kets fora de D só aparece em termos de 2^a ordem em energia e 1^a ordem nos vetores.
- A expressão $\Delta_\ell^{(1)} = \langle \ell^{(0)} | V | \ell^{(0)} \rangle$, quando V é diagonal em D , é igual a do caso não-degenerado $\langle n^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle$.

Como tratar ordens superiores?

Teoria de Perturbação independente do tempo: caso degenerado Estratégia do Sakurai&Napolitano

Defina P_0 como um projetor do sub-espço $D = \{|m^{(0)}\rangle\}$, isto é

$$P_0 = \sum_{m \in D} |m^{(0)}\rangle \langle m^{(0)}|. \text{ Defina } P_1 = \mathbb{1} - P_0 \text{ um projetor sobre o}$$

restante dos kets. A equação de Schrödinger que define $|\ell\rangle$ é dada por:
 $0 = (E - H_0 - \lambda V)|\ell\rangle$ e pode ser re-escrita, com auxílio de $\mathbb{1} = P_0 + P_1$
na seguinte forma: $0 = (E - H_0 - \lambda V)(P_0 + P_1)|\ell\rangle$. Se usarmos que
 $H_0|m^{(0)}\rangle = E_D^{(0)}|m^{(0)}\rangle$, $m \in D$, temos que:

$$0 = (E - E_D^{(0)} - \lambda V)P_0|\ell\rangle + (E - H_0 - \lambda V)P_1|\ell\rangle$$

Projetando esta equação em P_0 e em P_1 , respectivamente, encontramos

dois conjuntos de equações:

$$\begin{cases} (E - E_D^{(0)} - \lambda P_0 V)P_0|\ell\rangle - \lambda P_0 V P_1|\ell\rangle = 0 \\ -\lambda P_1 V P_0|\ell\rangle + (E - H_0 - \lambda P_1 V)P_1|\ell\rangle = 0 \end{cases}$$

A segunda equação pode ser invertida, por não ter singularidades (autovalores de H_0 em P_1 são distintos de $E \approx E_D$). Isto é:

$$P_1|\ell\rangle = P_1 \frac{\lambda}{E - H_0 - \lambda P_1 V P_1} P_1 V P_0|\ell\rangle$$

Teoria de Perturbação independente do tempo: caso degenerado

A inserção da expansão em λ , $|\ell\rangle = |\ell\rangle + \lambda^{(1)}|\ell^{(1)}\rangle + \dots$ na equação na caixa verde do slide anterior nos leva ao termo de primeira ordem:

$$P_1|\ell^{(1)}\rangle = \sum_{k \notin D} \frac{|k^{(0)}\rangle V_{k\ell}}{E_D^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

Inserção da equação da caixa verde, na equação da caixa azul do slide anterior

nos leva à:

$$(E - E_D^{(0)} - \lambda P_0 V P_0 - \lambda^2 P_0 V P_1 \frac{1}{E - H_0 - \lambda V} P_1 V P_0) P_0 |\ell\rangle = 0$$

inserção das expansões

$$\begin{cases} E - E_D^{(0)} = \Delta_D = \lambda \Delta_D^{(1)} + \lambda^2 \Delta_D^{(2)} + \dots \\ |\ell\rangle = |\ell^{(0)}\rangle + \lambda^{(1)} |\ell^{(1)}\rangle + \dots \end{cases}$$

resulta em (primeira ordem): $(\Delta_D^{(1)} - P_0 V P_0)(P_0 |\ell^{(0)}\rangle) = 0$ que é exatamente a equação matricial que obtivemos no slide 3. Para obtermos ordens superiores, a equação da caixa roxa pode ser re-escrita (simplificando o denominador que, com λV e Δ_D fornece termos de terceira ordem em λ), temos:

$$(E - E_D^{(0)} - \lambda P_0 V P_0 - \lambda^2 P_0 V P_1 \frac{1}{E_D^{(0)} - H_0} P_1 V P_0) P_0 |\ell\rangle = 0$$

Teoria de Perturbação independente do tempo: caso degenerado

A inserção usual da expansão de $|\ell\rangle$ e Δ_D na equação na caixa azul do slide anterior nos leva à:

$$(\lambda\Delta_D^{(1)} + \lambda^2\Delta_D^{(2)} - \lambda P_0 V P_0 - \lambda^2(P_0 V P_1 \frac{1}{E_D^{(0)} - H_0} P_1 V P_0) P_0 (|\ell^{(0)}\rangle + \lambda|\ell^{(1)}\rangle)) = 0$$

- Em primeira ordem em λ , temos $0 = 0$, pois $(\lambda\Delta_D^{(1)} - \lambda P_0 V P_0) P_0 |\ell^{(0)}\rangle = 0$
- Em segunda ordem em λ , temos:

$$(\Delta_D^{(1)} - P_0 V P_0) P_0 |\ell^{(1)}\rangle = (P_0 V P_1 \frac{1}{E_D^{(0)} - H_0} P_1 V P_0) P_0 |\ell^{(0)}\rangle - \Delta_D^{(2)} |\ell^{(0)}\rangle$$

se escolhermos o auto-estado $|\ell_i\rangle$ (que seria $|\ell_i^{(0)}\rangle$ em ordem zero e teria energia $E_D + v_i$ em primeira ordem), podemos re-escrever a equação acima da seguinte

$$\text{forma: } (v_i - P_0 V P_0) P_0 |\ell_i^{(1)}\rangle = (P_0 V P_1 \frac{1}{E_D^{(0)} - H_0} P_1 V P_0) P_0 |\ell_i^{(0)}\rangle - \Delta_D^{(2)} |\ell_i^{(0)}\rangle$$

Se multiplicarmos pela esquerda por $\langle \ell_i^0 |$ encontramos zero na esquerda, o que indica que o ket da direita não tem componente $|\ell_i^0\rangle$. Se a degenerescência foi completamente quebrada com a diagonalização de V , a ausência de $|\ell_i^0\rangle$ permite inverter a equação.

$$P_0 |\ell_i^{(1)}\rangle = \frac{1}{v_i - P_0 V P_0} \left((P_0 V P_1 \frac{1}{E_D^{(0)} - H_0} P_1 V P_0) P_0 |\ell_i^{(0)}\rangle - \Delta_D^{(2)} |\ell_i^{(0)}\rangle \right)$$

Cuidado! Retire a componente i antes de inverter

Teoria de Perturbação independente do tempo: caso degenerado

Para entender o cuidado a ser tomado, copiamos abaixo a equação do slide

$$\text{anterior: } P_0|\ell_i^{(1)}\rangle = \frac{1}{v_i - P_0VP_0} \left((P_0VP_1 \frac{1}{E_D^{(0)} - H_0} P_1VP_0) P_0|\ell_i^{(0)}\rangle - \Delta_D^{(2)}|\ell_i^{(0)}\rangle \right).$$

$$\sum_{j \neq i} |\ell_j^{(0)}\rangle \frac{1}{v_i - v_j} \langle \ell_j^{(0)}| \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{Como } V \text{ é diagonal em } D, \text{ a presença} \\ \text{de } P_0 \text{ ao redor de } V \text{ garante que a matriz} \\ \text{inversa é a apenas a matriz dos inversos dos} \\ \text{elementos da diagonal} \end{array} \right.$$

Ou ainda, se definirmos $\bar{P}_0 = \sum_{j \neq i} |\ell_j^{(0)}\rangle \langle \ell_j^{(0)}|$ a operação de inversão fica:

$$\frac{1}{(v_i - P_0VP_0)} \bar{P}_0 = \bar{P}_0 \frac{1}{(v_i - P_0VP_0)} \bar{P}_0 = \bar{P}_0 \frac{1}{(v_i - V)} \bar{P}_0 = \sum_{j \neq i} |\ell_j^{(0)}\rangle \frac{1}{v_i - v_j} \langle \ell_j^{(0)}|$$

$\bar{P}_0 P_0 = \bar{P}_0$

Assim, finalmente, temos:

$$P_0|\ell_i^{(1)}\rangle = \sum_{j \neq i} \frac{P_0|\ell_j^{(0)}\rangle}{v_i - v_j} \sum_{k \notin D} \langle \ell_j^{(0)}|V|k^{(0)}\rangle \frac{1}{E_D^{(0)} - E_k^{(0)}} \langle k^{(0)}|V|\ell_i^{(0)}\rangle$$

(note que o termo que contém $\Delta_D^{(2)}$ desapareceu $\rightarrow \langle \ell_j^{(0)}|\ell_i^{(0)}\rangle = 0$, p/ $i \neq j$)

Teoria de Perturbação independente do tempo: caso degenerado

Da equação da caixa azul do slide 5, podemos escrever:

$$\langle \ell_i^{(0)} | ((E - E_D^{(0)} - \lambda P_0 V) P_0 | \ell \rangle - \lambda P_0 V P_1 | \ell \rangle) = 0$$

Adotando que $\langle \ell_i^{(0)} | \ell \rangle = 1$, como no caso não-degenerado e lembrando que

$$\Delta_D = E - E_D^{(0)}, \text{ temos: } \Delta_D = \lambda \langle \ell_i^{(0)} | V P_0 | \ell \rangle + \lambda \langle \ell_i^{(0)} | V P_1 | \ell \rangle = \lambda \langle \ell_i^{(0)} | V | \ell \rangle$$

inserção das expansões

$$\begin{cases} E - E_D^{(0)} = \Delta_D = \lambda \Delta_D^{(1)} + \lambda^2 \Delta_D^{(2)} + \dots \\ | \ell \rangle = | \ell^{(0)} \rangle + \lambda | \ell^{(1)} \rangle + \dots \end{cases}$$

fornece

$$\begin{cases} \Delta_D^{(1)} = \langle \ell_i^{(0)} | V P_0 | \ell_i^{(0)} \rangle + \langle \ell_i^{(0)} | V P_1 | \ell_i^{(0)} \rangle = v_i \text{ (conforme vimos).} \\ \Delta_D^{(2)} = \langle \ell_i^{(0)} | V P_0 | \ell_i^{(1)} \rangle + \langle \ell_i^{(0)} | V P_1 | \ell_i^{(1)} \rangle \end{cases}$$

Para obter $\Delta_D^{(2)}$ use resultados de slides anteriores, isto é que

$$| \ell_i^{(1)} \rangle = \begin{cases} P_0 | \ell_i^{(1)} \rangle = \sum_{j \neq i} \underbrace{\frac{P_0 | \ell_j^{(0)} \rangle}{v_i - v_j}}_{\text{não contribui para } \Delta_D^{(2)} \rightarrow \langle \ell_i^{(0)} | V | \ell_j^{(0)} \rangle = 0 (i \neq j)} \sum_{k \notin D} \langle \ell_j^{(0)} | V | k^{(0)} \rangle \frac{1}{E_D^{(0)} - E_k^{(0)}} \langle k^{(0)} | V | \ell_i^{(0)} \rangle \\ P_1 | \ell_i^{(1)} \rangle = \sum_{k \notin D} \frac{| k^{(0)} \rangle V_{k\ell}}{E_D^{(0)} - E_k^{(0)}} \end{cases}$$

Este resultado pode ser obtido com eq. da caixa azul, slide 7. Mostre!

e obtenha que

$$\Delta_D^{(2)} = \sum_{k \notin D} \langle \ell_i^{(0)} | V \left(\frac{| k^{(0)} \rangle V_{k\ell_i}}{E_D^{(0)} - E_k^{(0)}} \right) = \sum_{k \notin D} \frac{| V_{k\ell_i} |^2}{E_D^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

Teoria de Perturbação independente do tempo: aplicações

Efeito Stark Linear

Obtemos este efeito com um campo elétrico homogêneo sobre o nível 2 do átomo de hidrogênio. Desconsiderando spin, o nível 2 é quadridegenerado, isto é

$$n = 2 : \begin{cases} 2s \rightarrow \ell = 0, m = 0 \\ 2p \rightarrow \ell = 1, m = -1, 0, 1 \end{cases} \quad \text{ambos com energia } E_2 = -\frac{e^2}{2a_0} \frac{1}{2^2} = -\frac{1}{8} \frac{e^2}{a_0}$$

Se o autovalor é quadridegenerado, V será 4×4 , isto é:

$$\begin{matrix} & \begin{matrix} 2s & 2p_0 & 2p_1 & 2p_{-1} \end{matrix} \\ \begin{matrix} 2s \\ 2p_0 \\ 2p_1 \\ 2p_{-1} \end{matrix} & \begin{pmatrix} 0^* & V_{12} & 0^{**} & 0^{**} \\ V_{21} & 0^* & 0^{**} & 0^{**} \\ 0^{**} & 0^{**} & 0^* & 0^{**} \\ 0^{**} & 0^{**} & 0^{**} & 0^* \end{pmatrix} \end{matrix}$$

* $\langle \varphi | z | \varphi \rangle = 0$, pois, $\langle \mathbf{r} | \varphi \rangle$ tem paridade bem definida.

** $\langle n; \ell m | z | n'; \ell' m' \rangle = 0$ se $m \neq m'$. Lembre também que $V_{21} = V_{12}^*$.

Assim, sobrou só: $V_{12} = \langle 2s | z | 2p_0 \rangle = \langle 2p_0 | z | 2s \rangle^* = V_{21}^*$.

Fazendo as contas, obtemos $\langle 2s | z | 2p_0 \rangle = \langle 2p_0 | z | 2s \rangle = 3ea_0 |\mathbf{E}|$. A teoria

de perturbação, fornece:
$$\begin{cases} \text{ordem 1 em energia } \Delta_{\pm}^{(1)} = \pm 3ea_0 |\mathbf{E}| \\ \text{ordem 0 em ket } |\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2s\rangle \pm |2p_0\rangle) \end{cases}$$

Teoria de Perturbação : Efeito Stark Linear

- Note que o átomo ganhou um momento de dipolo elétrico permanente, isto é $\mathbf{p} = \int \mathbf{x}' \rho(\mathbf{x}') d^3 x' \neq 0$, pois $\rho = |\langle \mathbf{x}' | \pm \rangle|^2$ e $\langle \mathbf{x}' | \pm \rangle$ não tem paridade bem definida.

- E se olhássemos para o átomo de H verdadeiro? $2s$ seria degenerado com $2p$? Não, de fato a interação spin-órbita quebra esta degenerescência. Veremos

que o espectro é do tipo $\begin{cases} -2p_{3/2} \\ -2s_{1/2} 2p_{1/2} \text{ (Lamb Shift remove esta)} \end{cases}$

Continua correto aplicar o formalismo de níveis não degenerados? Sim, se a distância entre os níveis for pequena comparada com a quebra de degenerescência causada pelo campo elétrico. Se não for, use o formalismo não degenerado.