Métodos Variacionais (excelente alternativa para teoria de perturbação)

Suponha conhecido o estado fundamental $|0\rangle$ de H com energia E_0. Chamamos de fundamental por ser o estado com energia mais baixa do sistema, isto é $E_k \geq E_0 \; \forall k$. Suponha um ket qualquer (chamaremos de ket tentativa) $|\tilde{0}\rangle$, e escreva: $\tilde{H} \equiv \dfrac{\langle\tilde{0}|H|\tilde{0}\rangle}{\langle\tilde{0}|\tilde{0}\rangle}$. Note que é possível escrever $|\tilde{0}\rangle = \displaystyle\sum_{k=0}^{\infty} |k\rangle\langle k|\tilde{0}\rangle$, onde $|k\rangle$ compõe o conjunto completo de soluções de $H|k\rangle = E_k|k\rangle$. Assim, reescrevemos $\tilde{H}$ na forma: $\tilde{H} = \dfrac{\sum_{k=0}^{\infty}\langle\tilde{0}|k\rangle\langle k|H|\tilde{0}\rangle}{\sum_{k=0}^{\infty}|\langle k|\tilde{0}\rangle|^2} = \dfrac{\sum_{k=0}^{\infty} E_k|\langle k|\tilde{0}\rangle|^2}{\sum_{k=0}^{\infty}|\langle k|\tilde{0}\rangle|^2} - E_0 + E_0$

Se substituirmos o primeiro E_0 por $\dfrac{E_0\sum_{k=0}^{\infty}|\langle k|\tilde{0}\rangle|^2}{\sum_{k=0}^{\infty}|\langle k|\tilde{0}\rangle|^2}$, teremos

$$\tilde{H} = \frac{\sum_{k=0}^{\infty}(E_k - E_0)|\langle k|\tilde{0}\rangle|^2}{\sum_{k=0}^{\infty}|\langle k|\tilde{0}\rangle|^2} + E_0 \text{ (a soma é sempre positiva, pois } E_k - E_0 \geq 0)$$

Ou melhor $\tilde{H} \geq E_0$, a energia média obtida com um estado tentativa é sempre maior que a energia correta do estado fundamental. Nisso reside a estratégia do método variacional. Note também que $\tilde{H} = E_0$ se $|\tilde{0}\rangle = |0\rangle$.

Métodos Variacionais (excelente alternativa para teoria de perturbação)

Note uma propriedade muito importante de $\tilde{H} - E_0 = \dfrac{\sum_{k=0}^{\infty}(E_k - E_0)|\langle k|\tilde{0}\rangle|^2}{\sum_{k=0}^{\infty}|\langle k|\tilde{0}\rangle|^2}$.

Erros de 1ª ordem no ket tentativa, $\langle k|\tilde{0}\rangle \approx \mathcal{O}(\epsilon)$, *geram erros de 2ª ordem na energia* $\tilde{H} - E_0 \approx \mathcal{O}(\epsilon^2)$.

Uma outra forma de formalizar o método variacional (alguns autores chamam de princípio variacional) é dizer que $\tilde{H}$ deve se estacionário com respeito à variações $|\tilde{0}\rangle \to |\tilde{0}\rangle + \delta|\tilde{0}\rangle$. Isto é, obrigue $\delta\tilde{H} = 0$ se $|\tilde{0}\rangle$ sofre uma variação $\delta|\tilde{0}\rangle$. Em outras palavras, faça $\delta\tilde{H} = \dfrac{\langle\delta\tilde{0}|H|\tilde{0}\rangle}{\langle\tilde{0}|\tilde{0}\rangle} - \dfrac{\langle\tilde{0}|H|\tilde{0}\rangle}{\langle\tilde{0}|\tilde{0}\rangle^2}\langle\delta\tilde{0}|\tilde{0}\rangle = 0$, onde assumimos que variações sobre bras são independentes das variações sobre kets - poderia ser variações da parte real são independentes da parte imaginária. Em suma, $\delta\tilde{H} = \langle\delta\tilde{0}|\left(\dfrac{H|\tilde{0}\rangle}{\langle\tilde{0}|\tilde{0}\rangle} - \dfrac{\langle\tilde{0}|H|\tilde{0}\rangle}{\langle\tilde{0}|\tilde{0}\rangle^2}|\tilde{0}\rangle\right) = 0$. Para variações arbitrárias de $\langle\delta\tilde{0}|$ é preciso que $\dfrac{H|\tilde{0}\rangle}{\langle\tilde{0}|\tilde{0}\rangle} - \dfrac{\langle\tilde{0}|H|\tilde{0}\rangle}{\langle\tilde{0}|\tilde{0}\rangle^2}|\tilde{0}\rangle = 0$ ou $H|\tilde{0}\rangle - \dfrac{\langle\tilde{0}|H|\tilde{0}\rangle}{\langle\tilde{0}|\tilde{0}\rangle}|\tilde{0}\rangle = 0 \Rightarrow$ leia: $|\tilde{0}\rangle \approx$ autoket de H com autovalor $\dfrac{\langle\tilde{0}|H|\tilde{0}\rangle}{\langle\tilde{0}|\tilde{0}\rangle}$ $\therefore$ $\begin{cases}\delta\tilde{H} = 0 \to \textit{ estratégia variacional para soluções} \\ \textit{aproximadas da eq. de Schrödinger.}\end{cases}$

Métodos Variacionais (excelente alternativa para teoria de perturbação)

O método variacional não ensina a gente a escolher funções tentativas, mas fornece a melhor combinação delas ou o melhor conjunto de parâmetros que representam a solução verdadeira. Escolhemos a(s) função(ões) tentativa(s) por intuição (às vezes, simplesmente, por que sabemos fazer as integrais envolvidas), parametrizamos (inserimos $\lambda_i's$) e depois impomos:

$$\frac{\partial \tilde{H}}{\partial \lambda_i} = 0 \Rightarrow \text{ isso permite achar o conjunto ideal de } \{\lambda_i\}.$$

Finalmente, colocamos $\{\lambda_i\}$ de volta em $\tilde{H}$ e estimamos a energia.

Exemplo 1: Átomo de Hidrogênio

Este exemplo é interessante porque mostra que se "base" de funções tentativas contém a solução exata o método variacional a encontra.

Suponha $\langle \mathbf{x}|\tilde{0}\rangle = e^{-r/a}$, onde "$a$" é o parâmetro variacional. Ao aplicar:

$$\frac{\partial \tilde{H}}{\partial a} = 0 \rightarrow \text{ encontramos } a = a_0 \text{ e } \begin{cases} \tilde{H} = -\frac{e^2}{2a_0} \text{ a energia correta} \\ \\ |\tilde{0}\rangle = |0\rangle \text{ o ket correto} \end{cases}$$

Métodos Variacionais (excelente alternativa para teoria de perturbação)

Exemplo 2: Poço de potencial

Este exemplo ilustra a aplicação do método com diferentes funções tentativas.

O problema do poço de potencial é definido por: $\begin{cases} V = 0 \text{ para } |x| < a \\ V = \infty \text{ para } |x| > a \end{cases}$

A solução exata é conhecida $\begin{cases} \langle x|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos\left(\frac{\pi x}{2a}\right) \\ E_0 = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\frac{\pi^2}{4a^2} \end{cases}$

Solução variacional: procure soluções tentativas que se anulem em $x = \pm a$

(1) Que tal $\langle x|\tilde{0}\rangle = a^2 - x^2$ (sem parâmetros!)

$$\tilde{H} = \frac{\frac{\hbar^2}{2m}\int_{-a}^{a}(a^2 - x^2)\frac{d^2}{dx^2}(a^2 - x^2)dx}{\int_{-a}^{a}(a^2 - x^2)^2 dx} = \frac{10}{\pi^2}\left(\frac{\pi^2\hbar^2}{8a^2m^2}\right) = 1,0132E_0$$

0,3% de erro!

(2) Que tal $\langle \tilde{x}|0\rangle = |a|^\lambda - |x|^\lambda$ (apenas um parâmetro!)

$$\tilde{H} = \frac{(\lambda+1)(2\lambda+1)}{2\lambda - 1}\left(\frac{\hbar^2}{4a^2m^2}\right) \Rightarrow \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \lambda} = 0 \rightarrow \lambda = \frac{1+\sqrt{6}}{2} \rightarrow \tilde{H} = 1,00298E_0$$

Métodos Variacionais (excelente alternativa para teoria de perturbação)

Ainda poço infinito: uma olhadinha na função de onda variacional

Temos que $\bar{H}_{\min} = \sum_{k=0}^{\infty} |\langle k|\tilde{0}\rangle|^2 E_k = |\langle 0|\tilde{0}\rangle|^2 E_0 + |\underbrace{\langle 1|\tilde{0}\rangle}_{0 \text{ (paridade)}}|^2 E_1 + \sum_{k=2}^{\infty} |\langle k|\tilde{0}\rangle|^2 E_k$

É possível escrever que

$$\bar{H}_{\min} \geq |\langle 0|\tilde{0}\rangle|^2 E_0 + E_2 \sum_{k=2}^{\infty} |\langle k|\tilde{0}\rangle|^2 = |\langle 0|\tilde{0}\rangle|^2 E_0 + E_2\big(1 - |\langle 0|\tilde{0}\rangle|^2\big)$$

e assim, obter que $\quad |\langle 0|\tilde{0}\rangle|^2 (\underbrace{E_2 - E_0}_{\text{positivo}}) \geq E_2 - \bar{H}_{\min}$

$$\therefore |\langle 0|\tilde{0}\rangle|^2 \geq \frac{E_2 - \bar{H}_{\min}}{E_2 - E_0} = 0,99963 \quad (|\tilde{0}\rangle \text{ é } \approx \text{ paralelo ao } |0\rangle)$$

Se fosse vetor e $\langle 0|\tilde{0}\rangle = \cos\theta \Rightarrow \theta = 1,1°! \rightarrow$ usei que $E_2 = 9E_0$

Para estudar estados excitados, tome kets tentativas ortogonais ao estado fundamental.

Método Variacional Linear

Digamos que queremos resolver o problema: $H|\psi_m\rangle = E_m|\psi_m\rangle$ e que temos uma base conhecida de kets $|u_i\rangle$, soluções de $H_0|u_i\rangle = E_i^{(0)}|u_i\rangle$. Se H_0 é Hermiteano, $\{|u_i\rangle\}$ é completo $\Rightarrow \sum_{i=1}^{N} |u_i\rangle\langle u_i| = 1$. Para simplificar, consideraremos base finita de dimensão N. Suponha H mais complicado que H_0, mas atuando no mesmo "espaço". Isto significa que a solução $|\psi_m\rangle$ pode ser escrita na base de H_0, isto é:

$$\boxed{|\psi_m\rangle = \sum_i |u_i\rangle\langle u_i|\psi_m\rangle}$$

Assim, o problema de encontrar $|\psi_m\rangle$ é trocado pelo problema de achar as componentes $\langle u_i|\psi_m\rangle$. Para resolver o novo problema, projete a equação original $H|\psi_m\rangle = E|\psi_m\rangle$ em cada componente $\langle u_i|$, isto é $\langle u_i|H|\psi_m\rangle = E_m\langle u_i|\psi_m\rangle$.
Insira a unidade e obtenha:

$$\begin{cases} \sum_j \langle u_i|H|u_j\rangle\langle u_j|\psi_m\rangle = E_m\langle u_i|\psi_m\rangle, \text{ ou} \\ \\ \sum_j [\langle u_i|H|u_j\rangle - E_m\delta_{ij}]\langle u_j|\psi_m\rangle = 0 \end{cases}$$

que no próximo slide colocamos na sua forma matricial.

Método Variacional Linear

$$\begin{pmatrix} \langle u_1|H|u_1\rangle & \langle u_1|H|u_2\rangle ... & \langle u_1|H|u_N\rangle \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \langle u_N|H|u_1\rangle & \langle u_N|H|u_2\rangle ... & \langle u_N|H|u_N\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle u_1|\psi_m\rangle \\ \vdots \\ \langle u_N|\psi_m\rangle \end{pmatrix} = E_m \begin{pmatrix} \langle u_1|\psi_m\rangle \\ \vdots \\ \langle u_N|\psi_m\rangle \end{pmatrix}$$

Uma equação de autovalor de H no espaço de dimensão N. Resolver o problema exatamente é resolver este sistema de equações (diagonalizar H em $\{|u_i\rangle\}$).

O método variacional linear, consiste em expandir o ket procurado em uma base de funções tentativas, da seguinte forma: $|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i a_i|u_i\rangle,$ onde $\{|u_i\rangle\}$ é um conjunto de "funções"tentativas e $\{a_i\}$ é um conjunto de parâmetros variacionais. Aprendemos que $[E] = \dfrac{\langle\tilde{\psi}|H|\tilde{\psi}\rangle}{\langle\tilde{\psi}|\tilde{\psi}\rangle}$ é sempre superior à E_0 (autovalor do estado fundamental). Podemos procurar os $\{a_i\}$, exigindo que $\dfrac{\partial[E]}{\partial a_i} = 0$ (condição de extremo). Para simplificar, $[E]$ pode ser substituído por:
$[E] = \langle\tilde{\psi}|H|\tilde{\psi}\rangle + \lambda(1 - \langle\tilde{\psi}|\tilde{\psi}\rangle)$ onde λ é um multiplicador de Lagrange para garantir o vínculo $\langle\tilde{\psi}|\tilde{\psi}\rangle = 1$.

Método Variacional Linear

Note que $\delta[E] = 0 \Rightarrow \begin{cases} \langle \delta\tilde{\psi}|H|\tilde{\psi}\rangle - \lambda\langle \delta\tilde{\psi}|\tilde{\psi}\rangle = 0 \\ \\ \langle \tilde{\psi}|H|\delta\tilde{\psi}\rangle - \lambda\langle \tilde{\psi}|\delta\tilde{\psi}\rangle = 0 \end{cases}$

Onde, consideramos $|\delta\tilde{\psi}\rangle$ e $\langle\delta\tilde{\psi}|$ como variações arbitrárias e independentes.

Para $\langle\delta\tilde{\psi}|$ arbitrário $\Rightarrow H|\tilde{\psi}\rangle - \lambda|\tilde{\psi}\rangle = 0$ ou seja, $|\tilde{\psi}\rangle$ é solução aproximada da equação de Schrödinger com autovalor λ. Repetindo o procedimento usando as expansões na base de funções tentativas $\begin{cases} |\tilde{\psi}\rangle = \sum_i a_i|u_i\rangle \\ \\ \langle\tilde{\psi}| = \sum_j \langle u_j|a_j^* \end{cases}$ temos:

$$[E] = \sum_j \sum_i a_j^* \langle u_j|H|u_i\rangle a_i + \lambda\Big(1 - \sum_j \sum_i a_j^* a_i \langle u_j|u_i\rangle\Big)$$

Aplicando a condição variacional, obtemos:

$$\frac{\partial[E]}{\partial a_j^*} = 0 \Rightarrow \sum_i \langle u_j|H|u_i\rangle a_i - \lambda \sum_i a_i \overbrace{\langle u_j|u_i\rangle}^{\delta_{ij}} = 0 \text{ ou seja,}$$

$$\begin{pmatrix} \langle u_1|H|u_1\rangle \ldots & \langle u_1|H|u_N\rangle \\ \vdots & \vdots \\ \langle u_N|H|u_1\rangle \ldots & \langle u_N|H|u_N\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} a_1 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix}$$

Quando satisfeita, diagonaliza H no espaço de funções tentativas

Método pertubativo no espaço "truncado" de funções

O método variacional nos leva à diagonalização de H no espaço de funções tentativas $\{|u_i\rangle\}$. Se o espaço for completo a solução variacional é exata.

Digamos que queremos resolver $H|\tilde{\psi}\rangle = \tilde{E}|\tilde{\psi}\rangle$ com
$$\begin{cases} H = H_0 + V \\ H_0|u_i\rangle = E_i|u_i\rangle \\ \{|u_i\rangle\} \begin{cases} \text{um conjunto} \\ \infty \text{ de kets} \end{cases} \end{cases}$$

A menos que os $V'_{nk}s$ sejam zeros por simetria, na prática não é possível trabalhar com um conjunto infinito de kets, e temos que truncá-lo (escolher um subconjunto de dimensão N). Usando o Método Variacional é possível mostrar que $\tilde{E}_1^N \geq \tilde{E}_1^{N+1} \geq \tilde{E}_1^{N+2} ... \geq \tilde{E}_1^{\infty} = E_1$ (solução exata). Ou seja, aumentar a dimensão do espaço truncado significa melhorar (ou manter) a aproximação até um limite que é a solução exata. Para mostrar isso, basta considerar que o subconjunto $S_N \equiv \{|u_1\rangle ... |u_N\rangle\}$ está contido no subconjunto $S_{N+1} \equiv \{|u_1\rangle ... |u_N\rangle, |u_{N+1}\rangle\}$ e assim por diante, isto é $S_N \subset S_{N+1} ... \subset S_\infty$. Note que a combinação de kets de S_N (que fornece a menor energia possível $\tilde{E}_1^N$), está presente em S_{N+1}. Portanto, na pior das hipóteses o método variacional em S_{N+1} fornece $\tilde{E}_1^{N+1} = \tilde{E}_1^N$. É daí que $\tilde{E}_1^N \geq \tilde{E}_1^{N+1}$.

Método Variacional Linear

Suponha agora que H_0 seja diagonal no espaço truncado, mas que H não seja. Nesta situação (espectro não degenerado para simplificar):

$$\begin{array}{cc} & \begin{array}{cccc} |\boldsymbol{u_1}\rangle & |\boldsymbol{u_2}\rangle & \boldsymbol{\ldots} & |\boldsymbol{u_N}\rangle \end{array} \\ H_0 = & \begin{pmatrix} E_1^{(0)} & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & E_2^{(0)} & \ldots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ldots & \vdots \\ 0 & 0\ldots & \ldots & E_N^{(0)} \end{pmatrix} \end{array} \qquad V = \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} & \ldots & V_{1N} \\ V_{21} & V_{22} & \ldots & V_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ldots & \vdots \\ V_{N1} & V_{N2} & \ldots & V_{NN} \end{pmatrix}$$

Como ficaria a teoria de perturbação sobre $|u_1\rangle$ com autovalor $E_1^{(0)}$ de H_0?

$E_1 = E_1^{(0)} + \lambda\langle u_1|V|n^{(0)}\rangle + \lambda^2\langle u_1|V|n^{(1)}\rangle ...,$ onde $|n^{(0)}\rangle = |u_1\rangle$ e $|n^{(1)}\rangle, |n^{(2)}\rangle, ...$ são combinações de kets (exceto $|u_1\rangle$) de S_N (lembre que a melhor combinação é a variacional). No método perturbativo, $|\psi_1\rangle = |u_1\rangle + \lambda|n^{(1)}\rangle + \lambda^2|n^{(2)}\rangle + ...$

Note que $E_1 \geq \tilde{E}_1$ e que a igualdade $E_1 = \tilde{E}_1$ é atingida somente no limite de convergência da série perturbativa, quando $|\psi_1\rangle = |\tilde{\psi}_1\rangle$. Com isso concluímos:

- *O método pertubativo no espaço truncado, na melhor das hipóteses, fornece o resultado do método variacional neste mesmo espaço.*
- *Ao diagonalizar V no espaço degenerado, é como se estivéssemos aplicando o método variacional neste subspaço antes da teoria de perturbação.*

Voluntário para resolver um problema com método variacional?

Um novo olhar para Teoria de Perturbação - caso degenerado

Material complementar ao livro texto

Suponha conhecido: $H_0|m^{(0)}\rangle = E_m^{(0)}|m^{(0)}\rangle$ tal que, se m' e $m \,\epsilon\, D$ com dimensão $g_D \Rightarrow E_m^{(0)} = E_{m'}^{(0)} = E_D^{(0)}$. Matricialmente, temos:

g_D X g_D

$$H_0 \;=\; \begin{pmatrix} \boxed{\begin{matrix} E_D^{(0)} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & E_D^{(0)} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_D^{(0)} \end{matrix}} & \begin{matrix} 0 & \dots \\ 0 & \dots \\ 0 & \dots \\ 0 & \dots \end{matrix} \\ \begin{matrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{matrix} & \begin{matrix} E_{g+1}^{(0)} & \dots \\ \vdots & \vdots \end{matrix} \end{pmatrix}$$

Queremos resolver $(H_0 + \lambda V)|m\rangle = E_m|m\rangle$ tal que $\lim_{\lambda\to 0} |m\rangle = |\ell^{(0)}\rangle \,\epsilon\, D$

e $|\ell^{(0)}\rangle = \sum_{m\epsilon D} C_m|m^{(0)}\rangle$. Construa $\begin{cases} P_0 = \sum_{m\epsilon D} |m^{(0)}\rangle\langle m^{(0)}| \\ \\ P_1 = \mathbb{1} - P_0 \end{cases}$

Ambos com a base original. Note arbitrariedade $(P_0 = \sum_{\ell\epsilon D} |\ell^{(0)}\rangle\langle\ell^{(0)}|)$.

Um novo olhar para Teoria de Perturbação - caso degenerado

O potencial V, matricialmente, fica:

g_D X g_D

$$V = \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} & \cdots & V_{1g_D} & V_{1,g_D+1} & \cdots \\ V_{21} & V_{22} & \cdots & V_{2g_D} & V_{2,g_D+1} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \vdots & \cdots \\ V_{g_D1} & V_{g_D2} & \cdots & V_{g_Dg_D} & V_{g_D,g_D+1} & \cdots \\ V_{g_D+1,1} & V_{g_D+1,2} & \cdots & V_{g_D+1,g_D} & V_{g_D+1,g_D+1} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix}$$

Escreva H nesta base da seguinte forma: $H = \mathbb{1} H \mathbb{1} = H_0 + \mathbb{1} V \mathbb{1}$ ou

$$H = H_0 + (P_0 + P_1)V(P_0 + P_1) = H_0 + P_0 V P_0 + P_0 V P_1 + P_1 V P_0 + P_1 V P_1$$

e redefina $\begin{cases} \bar{H}_0 = H_0 + P_0 V P_0 = P_0 H_0 P_0 + P_1 H_0 P_1 + P_0 V P_0 \\ \\ \bar{V} = P_0 V P_1 + P_1 V P_0 + P_1 V P_1 \end{cases}$

Diagonalise $\bar{H}_0$ $\begin{cases} \text{Note que é equivalente} \\ \text{à diagonalizar } V \text{ em } D, \\ \text{pois fora de } D,\ \bar{H}_0 \text{ já é diagonal} \end{cases}$

Iguais, mas em bases diferentes

Reescreva $\bar{H}_0$ *e* $\bar{V}$ *na nova base e construa* $\bar{P}_0 = \sum_{\ell \epsilon D} |\ell^{(0)}\rangle\langle\ell^{(0)}| = P_0$

Lembre, entretanto que $\bar{P}_1$ *e* P_1 *são escritos na mesma base.*

Um novo olhar para Teoria de Perturbação - caso degenerado

Assim, podemos reescrever

$$\bar{H}_0 = H_0 + P_0 V P_0 = \underbrace{P_0 H_0 P_0} + \underbrace{P_1 H_0 P_1} + \underbrace{P_0 V P_0}$$

$$= \sum_{\ell \in D} E_D^{(0)} |\ell^{(0)}\rangle\langle \ell^{(0)}| + \sum_{m \notin D} E_m^{(0)} |m^{(0)}\rangle\langle m^{(0)}| + \sum_{\ell \in D} v_\ell |\ell^{(0)}\rangle\langle \ell^{(0)}|$$

Assim $\bar{H}_0 = \sum_{\ell \in D} (E_D^{(0)} + v_\ell) |\ell^{(0)}\rangle\langle \ell^{(0)}| + \sum_{m \notin D} E_m^{(0)} |m^{(0)}\rangle\langle m^{(0)}|$

$$= \sum_{\ell \in D} E_\ell^{(0)} |\ell^{(0)}\rangle\langle \ell^{(0)}| + \sum_{m \notin D} E_m^{(0)} |m^{(0)}\rangle\langle m^{(0)}|$$

Dependendo de $V, E_\ell^{(0)}$ pode não ser mais degenerado. Se isso ocorrer, aplique caso não-degenerado para ordens superiores. Antes, entretanto, reescreva $\bar{V} = P_0 V P_1 + P_1 V P_0 + P_1 V P_1 = \bar{P}_0 V P_1 + P_1 V \bar{P}_0 + P_1 V P_1$

Como calcular $\bar{P}_0 V P_1 = \sum_{\substack{\ell \in D \\ m' \notin D}} |\ell^{(0)}\rangle\langle \ell^{(0)}|V|m'^{(0)}\rangle\langle m'^{(0)}|$ isto é

combinação de elementos $\langle \ell^{(0)}|V|m'^{(0)}\rangle = \sum_{m \in D} \underbrace{\langle \ell^{(0)}|m^{(0)}\rangle}\langle m^{(0)}|V|m'^{(0)}\rangle$

Isto vem da diagonalização de V em D.

Um novo olhar para Teoria de Perturbação - caso degenerado

E se a degenerescência não for quebrada?

Redefina $\bar{P}_0$ (aumente a dimensão de D, incluindo kets que acoplem kets de D via V). Chame-o de $\tilde{P}_0$. Defina $\tilde{P}_1 = \mathbb{1} - \tilde{P}_0$ e comece de novo, agora

com $\begin{cases} \tilde{H}_0 = H_0 + \tilde{P}_0 V \tilde{P}_0 \\ \\ \tilde{V} = \tilde{P}_0 V \tilde{P}_1 + \tilde{P}_1 V \tilde{P}_0 + \tilde{P}_1 V \tilde{P}_1 \end{cases}$ e repita $\begin{cases} \text{diagonalize } \tilde{H}_0 \\ \text{e na nova base} \\ \text{reescreva } \tilde{H}_0 \text{ e } \tilde{V} \end{cases}$

Se a degenerescência for quebrada, aplique caso "não-degenerado". Em outras palavras, aumente a dimensão de D escolhendo $m' \notin D$ que acople com os kets de D via V. Ou seja, faça $\tilde{P}_0 = \bar{P}_0 + |m'^{(0)}\rangle\langle m'^{(0)}|$ tal que $V_{\ell,m'} = \langle \ell^{(0)}|V|m'^{(0)}\rangle \neq 0$ ou $V_{\ell',m'} = \langle \ell'^{(0)}|V|m'^{(0)}\rangle \neq 0$ para $E_\ell^{(0)} = E_{\ell'}^{(0)}$. Isto deve quebrar a degenerescência e permitir a aplicação da teoria de perturbação, caso não-degenerado. Tente isso no problema 5.12 do livro.

A proposta de ampliar o espaço $\bar{P}_0$ para $\tilde{P}_0$ implica em começar o problema com o método variacional (espaço truncado) e após transformação das matrizes envolvidas, aplicar método perturbativo sobre kets, agora, mais próximos da solução exata. Isso deve ajudar no processo de convergência.

Voluntário para usar essa estratégia no problema 5.12?