§ MÉTODOS APROXIMADOS

§1. Teoria de Perturbações para estados ligados

Discutiremos as duas formas mais conhecidas da Teoria de Perturbações, chamadas de Rayleigh-Schrödinger (R-S) e de Brillouin-Wigner (B-W). Tentaremos dar uma versão unificada de ambas. Em esta seção tratamos espectro discreto não degenerado.

Consideramos um Hamiltoniano independente do tempo, que pode ser escrito como:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V \,, \qquad (1)$$

onde $\mathcal{H}_0$ é o Hamiltoniano não perturbado. Conhecemos a solução para autovalores e autoestados de $\mathcal{H}_0$. Usamos a notação de Sakurai ('MQM'):

$$\mathcal{H}_0 |n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(0)}\rangle \,, \qquad (2)$$

$$n = 0, 1, 2 \ldots$$

para as soluções exatas. O operador V é chamado de 'perturbação' e é assumido como sendo 'pequeno'. No desenvolvimento deste Capítulo, iremos a precisar melhor o significado desse conceito (validez da Teoria de Perturbações estacionária).

O problema que queremos resolver é a equação de Schrödinger para o Hamiltoniano completo. Escrevemos

$$(E_n - \mathcal{H}_0 - V)|n\rangle = 0 \qquad (3)$$

Assumimos que os autoestados $\{|n^{(0)}\rangle\}$ estão normalizados da maneira usual:

$$\langle n^{(0)}|n'^{(0)}\rangle = \delta_{nn'} \qquad (4)$$

Para o estado $|n\rangle$ que deriva de $|n^{(0)}\rangle$ ~~[illegible]~~ a ação da perturbação, escolhemos a normalização:

$$\langle n^{(0)}|n\rangle = \langle n|n^{(0)}\rangle = 1 \quad . \qquad (5)$$

Projetando a equação (3) em $|n^{(0)}\rangle$ obtemos:

$$E_n\langle n^{(0)}|n\rangle - \langle n^{(0)}|\mathcal{H}_0|n\rangle - \langle n^{(0)}|V|n\rangle = 0$$

ou

$$E_n - E_n^{(0)} - \langle n^{(0)}|V|n\rangle = 0,$$

o que fornece o "shift" exato para energia E_n; ele não tem utilidade prática porque o ket $|n\rangle$ é desconhecido:

$$\boxed{E_n = E_n^{(0)} + \langle n^{(0)}|V|n\rangle} \qquad (4)$$

Precisamos encontrar a função de onda perturbada.

▶ **Def**: Operador de projeção sobre o espaço $|n^{(0)}\rangle$

$$P_n |n\rangle \equiv |n^{(0)}\rangle \qquad (5).$$

Portanto, o estado $|n\rangle$ pode ser expandido como:

$$\begin{aligned} |n\rangle &= |n^{(0)}\rangle + (1-P_n)|n\rangle, \\ &\equiv |n^{(0)}\rangle + Q_n|n\rangle, \end{aligned}$$

com $Q_n \equiv 1-P_n$ sendo outro operador de projeção. Eles satisfazem

$$\cancel{P_n^2 = Q_n^2 = 1}, \; P_n^2 = P_n, \; Q_n^2 = Q_n,$$
$$P_n + Q_n = 1.$$

Introduzimos agora um parâmetro ξ arbitrário. A eq. (3) é escrita na seguinte forma

$$(\xi - \mathcal{H}_0)|n\rangle = (\xi - E_n + V)|n\rangle, \qquad (6)$$

que pode ser re-escrita na forma:

$$|n\rangle = \frac{1}{\xi - \mathcal{H}_0}(\xi - E_n + V)|n\rangle, \qquad (7)$$

onde $\dfrac{1}{\xi - \mathcal{H}_0} \equiv (\xi - \mathcal{H}_0)^{-1}$. Este operador é

singular para os autovalores de $\mathcal{H}_0$.

Usamos então : $$\begin{aligned} |n\rangle &= P_n|n\rangle + Q_n|n\rangle \\ &= |n^{(0)}\rangle + Q_n|n\rangle \end{aligned}$$

ou

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + Q_n\left(\frac{1}{\xi - \mathcal{H}_0}\right)(\xi - E_n + V)|n\rangle ,$$

e re-escrevendo $|n\rangle$ novamente por iteracão :

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + Q_n(\xi - \mathcal{H}_0)^{-1}(\xi - E_n + V)\Big\{ |n^{(0)}\rangle + $$
$$+ Q_n(\xi - \mathcal{H}_0)^{-1}(\xi - E_n + V)|n\rangle \Big\} .$$

Por indução obtemos a fórmula :

$$\boxed{|n\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} \left\{ Q_n(\xi - \mathcal{H}_0)^{-1}(\xi - E_n + V)\right\}^m |n^{(0)}\rangle .} \quad (8)$$

Esta expressão (8) pode ser substituída na outra (4) para o "shift" da energia . Neste caso obtemos a série :

$$E_n = E_n^{(0)} + \sum_{k=0}^{\infty} \langle n^{(0)} | V \left\{ Q_n (\xi - \mathcal{H}_0)^{-1} (\xi - E_n + V) \right\}^k | n^{(0)} \rangle .$$

Até agora, o parâmetro ξ da teoria é arbitrário. Dependendo da escolha de ξ temos várias versões para a Teoria de Perturbações.

I Teoria de Brillouin-Wigner (B-W)

Nesta versão, $\xi \equiv E_n$, a própria energia procurada. As fórmulas para B-W ficam

$$|n\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ Q_n (E_n - \mathcal{H}_0)^{-1} V \right\}^k | n^{(0)} \rangle \tag{9}$$

e

$$E_n = E_n^{(0)} + \sum_{k=0}^{\infty} \langle n^{(0)} | V \left\{ Q_n (E_n - \mathcal{H}_0)^{-1} V \right\}^k | n^{(0)} \rangle . \tag{10}$$

A energia não conhecida, E_n, aparece nos dois lados de (10). Neste caso, a equação (10) é na verdade uma equação para determinar E_n (na ordem desejada)

II Teoria de Rayleigh-Schrödinger (R-S)

Nesta versão, tomamos $\xi \equiv E_n^{(0)}$, a energia não perturbada. As fórmulas são:

$$|n\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ Q_n \left(E_n^{(0)} - \mathcal{H}_0\right)^{-1} \left(E_n^{(0)} - E_n + V\right) \right\}^k |n^{(0)}\rangle, \tag{11}$$

e para o shift da energia obtemos:

$$E_n = E_n^{(0)} + \sum_{k=0}^{\infty} \langle n^{(0)} | V \left\{ Q_n \left(E_n^{(0)} - \mathcal{H}_0\right)^{-1} \left(E_n^{(0)} - E_n + V\right) \right\}^k |n^{(0)}\rangle \tag{12}$$

- B-W:

Notamos que a versão de B-W é de fácil generalização para os termos de ordem alta (apesar de não ser prática porque envolve a energia não perturbada).

Construímos o operador de projecão como:

$$\begin{aligned} Q_n = 1 - P_n &= 1 - |n^{(0)}\rangle\langle n^{(0)}| \\ &= \sum_{n' \neq n} |n'^{(0)}\rangle\langle n'^{(0)}| \end{aligned}$$

- Def: Resolvente

$$R_n \equiv \left(E_n - \mathcal{H}_0\right)^{-1} Q_n = Q_n \left(E_n - \mathcal{H}_0\right)^{-1} \tag{13}$$

Notamos que Q_n comuta com $\mathcal{H}_0$

$$\mathcal{H}_0 = \sum E_n^{(0)} |n^{(0)}\rangle\langle n^{(0)}| ,$$

pois ambos são diagonais na representação $\{|n^{(0)}\rangle\}$.

A série para $|n\rangle$ pode ser escrita como:

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + R_n V |n^{(0)}\rangle + (R_n V)^2 |n^{(0)}\rangle + \cdots ,$$

de maneira que a série da soma infinita fornece

$$\boxed{|n\rangle = (1 - R_n V)^{-1} |n^{(0)}\rangle} . \qquad (14)$$

Esta solução tem apenas valor formal, mas será usada posteriormente. Para o "shift" da energia encontramos:

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + \langle n^{(0)} | V | n \rangle \\ &= E_n^{(0)} + \langle n^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle + \langle n^{(0)} | V R_n V | n^{(0)} \rangle \\ &\quad + \langle n^{(0)} | V (R_n V)^2 | n^{(0)} \rangle + \cdots \\ &= E_n^{(0)} + \sum_{k=0}^{\infty} \langle n^{(0)} | V (R_n V)^k | n^{(0)} \rangle \end{aligned}$$

O Resolvente pode ser expandido na base:

$$\begin{aligned} R_n &= Q_n (E_n - H_0)^{-1} = (E_n - H_0)^{-1} Q_n \\ &= \sum_{m \neq n} \frac{|m^{(0)}\rangle\langle m^{(0)}|}{E_n - E_m^{(0)}} \end{aligned}$$

Assim o termo de 2ª ordem é:

$$\langle n^{(0)}|VR_nV|n^{(0)}\rangle = \sum_{m\neq n} \frac{\langle n^{(0)}|V|m^{(0)}\rangle\langle m^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle}{E_n - E_m^{(0)}},$$

e o de terceira ordem:

$$\langle n^{(0)}|V\{R_nV\}^2|n^{(0)}\rangle =$$

$$= \sum_{m\neq n}\sum_{m'\neq n} \frac{\langle n^{(0)}|V|m^{(0)}\rangle\langle m^{(0)}|V|m'^{(0)}\rangle\langle m'^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle}{(E_n - E_m^{(0)})(E_n - E_{m'}^{(0)})}$$

As fórmulas são não explícitas em E_n, pois contém a energia E_n desconhecida. Uma possibilidade interessante é fazer uma estimativa de E_n e realimentar a série de maneira sucessiva até obter convergência na ordem requerida.

▸ R-S Estudamos agora o caso de R-S que é mais complicado. Podemos porém conseguir fórmulas para o caso geral (ordem arbitrária). Tentaremos definir o conceito de validez da Teoria de Perturbações. Para efeito de cálculo e controle das aproximações, introduzimos um parâmetro de perturbação λ,

$$V \longrightarrow \lambda V,$$

de maneira que não precisar restringir o operador V.
Para que a TP seja válida sempre podemos considerar o parâmetro λ suficientemente pequeno. Neste caso, expandimos tanto a função de onda (ket) como a energia em série de λ:

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle \ldots$$
$$= \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k |n^{(k)}\rangle \, ,$$
$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \ldots$$
$$= \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E_n^{(k)} \, .$$

Vemos que em este caso, é bastante mais trabalhoso obter fórmulas gerais, pois devemos expandir tanto $|n\rangle$ como E_n em séries de λ.

a) Problema: Calcular a energia em 1ª ordem:

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda \langle n^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle$$

b) Problema: Calcular o ket em primeira ordem:

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + Q_n (E_n^{(0)} - H_0)^{-1} (E_n^{(0)} - E_n + \lambda V) |n^{(0)}\rangle$$

que não é 1ª ordem pois é necessário expandir E_n.

Expandimos a energia até 1ª ordem:

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda \langle n^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle \; ,$$

de maneira que:

$$\lambda V + E_n^{(0)} - E_n = \lambda V - (E_n - E_n^{(0)})$$

$$= \lambda \left[V - \langle n^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle \right] \text{, em 1ª ordem.}$$

Para o ket temos:

$$\lambda | n^{(1)} \rangle = \lambda \sum_{m \neq n} \frac{| m^{(0)} \rangle \langle m^{(0)} |}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \left\{ V - \langle n^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle \right\} | n^{(0)} \rangle$$

$$= \lambda \left\{ \sum_{m \neq n} \frac{| m^{(0)} \rangle \langle m^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - \right.$$

$$\left. - \sum_{m \neq n} \frac{| m^{(0)} \rangle \langle m^{(0)} | n^{(0)} \rangle \langle n^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right\} ,$$

mas temos ortogonalidade $\langle m^{(0)} | n^{(0)} \rangle = 0$ para $m \neq n$.
Para o ket temos:

$$| n \rangle = | n^{(0)} \rangle + \lambda \sum_{m \neq n} \frac{\langle m^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} | m^{(0)} \rangle$$

<u>Def</u>. Resolvente em R-S

$$R_n \equiv Q_n (E_n^{(0)} - \mathcal{H}_0)^{-1} = (E_n^{(0)} - \mathcal{H}_0)^{-1} Q_n$$

$$= \sum_{m \neq n} \frac{|m^{(0)}\rangle\langle m^{(0)}|}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

em 1ª ordem. Para calcular a energia até segunda ordem precisamos do ket até 1ª ordem:

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda \langle n^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle + \lambda^2 \langle n^{(0)}|V|n^{(1)}\rangle ,$$

com
$$E_n^{(2)} = \sum_{m\neq n} \frac{\langle m^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle\langle n^{(0)}|V|m^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

ou

$$E_n^{(2)} = \sum_{m\neq n} \frac{|\langle n^{(0)}|V|m^{(0)}\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} .$$

Calcular a função de onda (ket) até 2ª ordem é mais complicado, pois todos os termos de (11) têm que ser desenvolvidos até 2ª ordem em λ (mas só temos contribuição dos 3 primeiros). Escrevemos:

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + R_n (E_n^{(0)} - E_n + \lambda V)|n^{(0)}\rangle$$

$$+ R_n (E_n^{(0)} - E_n + \lambda V) R_n (E_n^{(0)} - E_n + \lambda V)|n^{(0)}\rangle + \ldots$$

No 2do. expandimos $(E_n - E_n^{(0)})$ até 2ª ordem em λ, e no 3ro. expandimos $(E_n - E_n^{(0)})$ até 1ª ordem. A primeira contribuição é idênticamente nula, porque sempre temos

$$R_n |n^{(0)}\rangle = 0$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda \langle n^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle$$

ou $$\lambda V - (E_n - E_n^{(0)}) = \lambda\left(V - \langle n^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle\right)$$

Temos que calcular:

$$\lambda^2 \quad R_n(V - \langle n^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle) R_n (V - \langle n^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle)\, |n^{(0)}\rangle.$$

Os únicos termos não nulos são (porque $R_n|n^{(0)}\rangle = 0$):

I) $\lambda^2 \; R_n V R_n V |n^{(0)}\rangle$;

II) $-\lambda^2 \; R_n \langle n^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle R_n V \,|n^{(0)}\rangle$

Calculamos:

I) $$\lambda^2 \; R_n V R_n V |n^{(0)}\rangle = \lambda^2 \sum_{p\neq n} \sum_{m\neq n} \frac{|p^{(0)}\rangle\langle p^{(0)}|V|m^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}}$$

$$\times \quad \frac{\langle m^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

II)
$$-\lambda^2 R_n \langle n^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle R_n V\, |n^{(0)}\rangle =$$

$$= -\lambda^2 \sum_{p\neq n} \sum_{m\neq n} \langle n^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle \frac{|p^{(0)}\rangle\langle p^{(0)}|m^{(0)}\rangle\langle m^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle}{(E_n^{(0)} - E_p^{(0)})(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})}$$

como temos $\langle p^{(0)} | m^{(0)} \rangle = \delta_{mp}$

II)

$$-\lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{\langle n^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle \langle m^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} | m^{(0)} \rangle$$

Assim o ket, até 2ª ordem é dado por:

$$| n \rangle = | n^{(0)} \rangle + \lambda \sum_{m \neq n} \frac{\langle m^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} | m^{(0)} \rangle$$

$$+ \lambda^2 \left\{ \sum_{p \neq n} \sum_{m \neq n} \frac{| p^{(0)} \rangle \langle p^{(0)} | V | m^{(0)} \rangle \langle m^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_p^{(0)})(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} - \right.$$

$$\left. - \sum_{m \neq n} \frac{| m^{(0)} \rangle \langle m^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle \langle n^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} \right\}$$

Escrevendo o ket para as sucessivas aproximações como:

$$| n \rangle = | n^{(0)} \rangle + \lambda | n^{(1)} \rangle + \lambda^2 | n^{(2)} \rangle + \cdots ,$$

notamos que a normalização de $| n \rangle$ foi escolhida como sendo

$$\langle n^{(0)} | n \rangle = 1 ,$$

$$\langle n^{(1)} | n^{(0)} \rangle = \langle n^{(2)} | n^{(0)} \rangle = \cdots = \langle n^{(k)} | n^{(0)} \rangle = 0$$

com $k = 1, 2, 3, \ldots$

Considerando a série de Brillouin-Wigner

$$E_n = E_n^{(0)} + \sum_{k=0}^{\infty} \langle n^{(0)} | V (R_n V)^k | n^{(0)} \rangle$$

$$= E_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{\langle n^{(0)} | V | m^{(0)} \rangle \langle m^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle}{E_n - E_m^{(0)}} +$$

$$+ \sum_{m \neq n} \sum_{p \neq n} \frac{\langle n^{(0)} | V | m^{(0)} \rangle \langle m^{(0)} | V | p^{(0)} \rangle \langle p^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle}{(E_n - E_m^{(0)})(E_n - E_p^{(0)})} +$$

$$+ \cdots$$

podemos, de maneira qualitativa, avaliar a validez da teoria de perturbações. Em efeito, podemos garantir a convergência da série se

$$|\langle n^{(0)} | V | m^{(0)} \rangle| \ll | E_n - E_m^{(0)} | .$$

Para R-S, a condição análoga é:

$$\lambda |\langle n^{(0)} | V | m^{(0)} \rangle| \ll | E_n^{(0)} - E_m^{(0)} | , \quad m \neq n ,$$

isto é, os elementos não-diagonais da perturbação têm que ser menores, em valor absoluto, ao espaçamento dos níveis do Hamiltoniano não perturbado.

§ Problema de Renormalização da função de Onda para a teoria de R-S

Lembramos que o ket $|n\rangle$ não está normalizado da maneira "Standard". Temos exigido que

$$\langle n^{(0)} | n \rangle = 1 ,$$

com $\quad |n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda\, |n^{(1)}\rangle + \lambda^2\, |n^{(2)}\rangle + \cdots$

e

$$\langle n^{(1)} | n^{(0)} \rangle = \langle n^{(2)} | n^{(0)} \rangle = \langle n^{(k)} | n^{(0)} \rangle = 0 , \quad k = 1,2,3,\ldots$$

Uma vez calculado o ket $|n\rangle$, precisamos normalizá-lo dentro de determinada ordem em Teoria de Perturbações. Chamamos $\overline{|n\rangle}$ o estado normalizado:

$$\overline{\langle n} \overline{| n \rangle} = 1 , \quad \overline{|n\rangle} = Z_n^{1/2} |n\rangle ,$$

onde $Z_n^{1/2}$ é a constante de normalização. Temos:

$$\langle n^{(0)} \overline{| n \rangle} = Z_n^{1/2} \langle n^{(0)} | n \rangle = Z_n^{1/2}$$

Significado físico:

"$Z_n^{1/2}$ é a amplitude de probabilidade de observar o sistema descrito por $\overline{|n\rangle}$ no estado $|n^{(0)}\rangle$ não perturbado".

$$|\langle n^{(0)}|\bar{n}\rangle|^2 = Z_n < 1 .$$

Calculamos este fator de normalização:

$$1 = \langle \bar{n}|\bar{n}\rangle = Z_n \langle n| n\rangle =$$

$$= Z_n \left\{ \langle n^{(0)}|n^{(0)}\rangle + \lambda^2 \langle n^{(1)}|n^{(1)}\rangle + \lambda^4 \langle n^{(2)}|n^{(2)}\rangle + \dots \right\}$$
$$+ \lambda^3 \dots$$

Assim, até 2ª ordem em λ obtemos:

$$Z_n^{-1} = 1 + \lambda^2 \langle n^{(1)}|n^{(1)}\rangle + o(\lambda^3)$$

$$= 1 + \lambda^2 \sum_{m \neq n} \sum_{k \neq n} \frac{\langle k^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle^* \langle m^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

$$\times \frac{\overbrace{\langle k^{(0)}|m^{(0)}\rangle}^{\delta_{km}}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + o(\lambda^3)$$

$$= 1 + \lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle|^2}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} + o(\lambda^3)$$

ou

$$Z_n = 1 - \lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle|^2}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} + o(\lambda^3)$$

Aqui, manifestamente $Z_n < 1$, e o termo de correção

$$\lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle|^2}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2}$$

representa o quanto se filtrou, devido à perturbação, para os estados $|m^{(0)}\rangle$, com $m \neq n$.

É interessante observar que Z_n pode ser obtido a partir da energia E_n:

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

com

$$Z_n = \frac{\partial E_n}{\partial E_n^{(0)}} = 1 + \lambda \frac{\partial E_n^{(1)}}{\partial E_n^{(0)}} + \lambda^2 \frac{\partial E_n^{(2)}}{\partial E_n^{(0)}} + \cdots ,$$

onde a derivada é tomada considerando os elementos de matriz $\langle k^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle$ como constantes. Até 2ª ordem temos:

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda \langle n^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle + \lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + o(\lambda^3)$$

$$\frac{\partial E_n}{\partial E_n^{(0)}} = 1 + \lambda \cdot 0 + \lambda^2 (-) \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle|^2}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} +$$

$$+ o(\lambda^3)$$

§ Exemplos elementares

a) Oscilador harmônico com potencial perturbativo

Seja o Hamiltoniano não perturbado seguinte:

$$\mathcal{H}_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 ,$$

e consideramos uma perturbação que implica em uma pequena mudança da constante da mola $k = m\omega^2$. Assumimos que esta é descrita pelo potencial

$$V = \frac{1}{2} m\omega^2 \varepsilon x^2 ,$$

onde ε é o parâmetro perturbativo, com $\varepsilon \ll 1$. Este problema é interessante porque a solução exata é imediata, pois equivale a mudar a freqüência do problema como

$$\omega^2 \to (1+\epsilon)\omega^2 \quad \text{ou} \quad \omega \to \omega\sqrt{1+\varepsilon}$$

Desenvolvemos primeiro a Teoria de Raighley - Schrödinger. Temos que calcular elementos de matriz do operador x^2. Escrevemos em termo dos operadores de criação e destruição

$$x = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2}(a+a^\dagger)$$

$$x^2 = \frac{\hbar}{2m\omega}(a+a^\dagger)(a+a^\dagger) = \frac{\hbar}{2m\omega}(a^\dagger a^\dagger + aa + a^\dagger a + aa^\dagger),$$

de maneira que aplicado sobre um estado de número $|n\rangle$ obtemos:

$$x^2|n\rangle^{(0)} = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)\left\{\sqrt{(n+1)(n+2)}\,|n+2\rangle^{(0)} + (2n+1)\,|n\rangle^{(0)} + \right.$$
$$\left. + \sqrt{n(n-1)}\,|n-2\rangle^{(0)}\right\},$$

de maneira que a perturbação só liga o estado $\{|n\rangle\}$ com os estados $\{|n+2\rangle, |n\rangle, |n-2\rangle\}$, exceto para o vácuo $\{|0\rangle\}$ que é ligado com $\{|0\rangle, |2\rangle\}$ apenas. Calculamos para este último estado. Os elementos de matriz relevantes são:

$$V_{00} = \langle 0^{(0)}|V|0^{(0)}\rangle = \frac{1}{2}m\epsilon\omega^2\langle 0^{(0)}|x^2|0^{(0)}\rangle$$

$$= \frac{1}{2}m\epsilon\omega^2\cdot\frac{\hbar}{2m\omega} = \frac{\epsilon\hbar\omega}{4}$$

$$V_{20} = \langle 2^{(0)} | V | 0^{(0)} \rangle = \frac{1}{2} m \varepsilon \omega^2 \langle 2^{(0)} | x^2 | 0^{(0)} \rangle$$

$$= \frac{1}{2} m \varepsilon \omega^2 \cdot \frac{\hbar}{2m\omega} \sqrt{2} = \frac{\varepsilon \hbar \omega}{2\sqrt{2}}$$

Em primeira ordem de Teoria de Perturbações:

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} + V_{00} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\varepsilon}{2} \frac{\hbar\omega}{2}$$

$$= \frac{\hbar\omega}{2}\left(1 + \frac{\varepsilon}{2}\right) = E_0^{(0)} + \varepsilon E_0^{(1)}$$

Até 2ª ordem:

$$E_0 = E_0^{(0)} + \varepsilon E_0^{(1)} + \varepsilon^2 E_0^{(2)} =$$

$$= \frac{\hbar\omega}{2}\left(1 + \frac{\varepsilon}{2}\right) + \frac{|V_{02}|^2}{E_0^{(0)} - E_2^{(0)}}$$

$$= \frac{\hbar\omega}{2}\left(1 + \frac{\varepsilon}{2}\right) + \left(\frac{\varepsilon}{8}\right)^2 \frac{\hbar^2\omega^2}{\frac{\hbar\omega}{2} - \frac{5}{2}\hbar\omega}$$

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}\left(1 + \frac{\varepsilon}{2} - \frac{\varepsilon^2}{8}\right)$$

Estes resultados concordam com a série de Taylor da soluçaõ exata. Em efeito, a energia exata neste caso é

$$\frac{\hbar\omega}{2}(1+\varepsilon)^{1/2} = \frac{\hbar\omega}{2}\left(1+\frac{1}{2}\varepsilon-\frac{1}{8}\varepsilon^2\ldots\right)$$

A perturbaçaõ para o estado fornece:

$$|0\rangle = |0^{(0)}\rangle + \frac{\langle 2^{(0)}|V|0^{(0)}\rangle}{E_0^{(0)}-E_2^{(0)}}|2^{(0)}\rangle$$

$$= |0^{(0)}\rangle + \frac{\varepsilon\hbar\omega/2\sqrt{2}}{\frac{\hbar\omega}{2}-\frac{5\hbar\omega}{2}}|2^{(0)}\rangle$$

$$= |0^{(0)}\rangle - \frac{\varepsilon}{4\sqrt{2}}|2^{(0)}\rangle + o(\varepsilon^2)$$

Normalizaçaõ

$$\langle 0^{(0)}|\bar{0}\rangle = Z_0^{1/2}\langle 0^{(0)}|0\rangle = Z_0^{1/2}$$

$$1 = \langle\bar{0}|\bar{0}\rangle = Z_0\langle 0|0\rangle =$$

$$= Z_0\left\{1+\frac{\varepsilon^2}{32}\right\} \Rightarrow Z_0 = \left(1+\frac{\varepsilon^2}{32}\right)^{-1} \approx 1-\frac{\varepsilon^2}{32}$$

$\frac{\varepsilon^2}{32}$ é a "admixture" do estado $|2^{(0)}\rangle$

A função de onda do estado fundamental não perturbado é

$$\psi_0^{(0)}(x) = \langle x | 0^{(0)} \rangle = \frac{1}{\pi^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{x_0}} e^{-x^2/2x_0^2} ,$$

uma gaussiana com

$$x_0 \equiv \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} .$$

A solução exata do sistema perturbado é obtida pela substituição

$$\omega \longrightarrow \omega (1+\varepsilon)^{1/2} , \quad \text{ou}$$

paro x_0 por

$$x_0 \rightarrow \frac{x_0}{(1+\varepsilon)^{1/4}} .$$

Para a função de onda temos :

$$\langle x | 0^{(0)} \rangle \rightarrow \frac{1}{\pi^{1/4}} \frac{(1+\varepsilon)^{1/8}}{\sqrt{x_0}} \exp\left\{-\left(\frac{x^2}{2x_0^2}\right)(1+\varepsilon)^{1/2}\right\}$$

$$= \frac{1}{\pi^{1/4}} \frac{(1+\varepsilon)^{1/8}}{\sqrt{x_0}} \exp\left\{-\left(\frac{x^2}{2x_0^2}\right)\left(1+\frac{\varepsilon}{2}\right)\right\}$$

$$\exp\left\{-\left(\frac{x^2}{2x_0^2}\right)\frac{\varepsilon}{2}\right\} \simeq 1 - \frac{\varepsilon}{2}\left(\frac{x^2}{2x_0^2}\right) ,$$

de maneira que $(1+\varepsilon)^{1/8} \simeq 1 + \frac{1}{8}\varepsilon$

e expandindo até 1ª ordem:

$$\langle x|0^{(0)}\rangle \rightarrow \frac{1}{\pi^{1/4}}\frac{1}{\sqrt{x_0}}e^{-x^2/2x_0^2}\left(1+\frac{\varepsilon}{8}\right)\left(1-\frac{\varepsilon}{2}\frac{x^2}{2x_0^2}\right)$$

$$= \frac{1}{\pi^{1/4}\sqrt{x_0}}e^{-x^2/2x_0^2} + \frac{\varepsilon}{\pi^{1/4}\sqrt{x_0}}e^{-x^2/2x_0^2}\left(\frac{1}{8}-\frac{1}{4}\frac{x^2}{x_0^2}\right)$$

Sabemos que:

$$\langle x|2^{(0)}\rangle = \frac{1}{2\sqrt{2}}\langle x|0^{(0)}\rangle H_2(x/x_0)$$

com

$$H_2(x/x_0) = -2 + 4\left(\frac{x}{x_0}\right)^2 .$$

De maneira que:

$$\langle x|0^{(0)}\rangle \rightarrow \langle x|0^{(0)}\rangle - \frac{\varepsilon}{4\sqrt{2}}\langle x|2^{(0)}\rangle$$

Usando as relações:

$$\begin{cases} a = \sqrt{\dfrac{m\omega}{2\hbar}}\left(x+\dfrac{ip}{m\omega}\right) = \sqrt{\dfrac{1}{2x_0^2}}\left(x+\dfrac{ip}{m\omega}\right) \\ a^{+} = \sqrt{\dfrac{m\omega}{2\hbar}}\left(x-\dfrac{ip}{m\omega}\right) = \sqrt{\dfrac{1}{2x_0^2}}\left(x-\dfrac{ip}{m\omega}\right) \end{cases}$$

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{x}{x_0} + x_0 \partial_x\right)$$

$$a^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{x}{x_0} - x_0 \partial_x\right)$$

O estado fundamental não perturbado satisfaz:

$$0 = \langle x | a | 0^{(0)} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{x}{x_0} + x_0 \partial_x\right)\langle x | 0^{(0)} \rangle$$

ou

$$x_0 \partial_x \langle x | 0^{(0)} \rangle = -\frac{x}{x_0}\langle x | 0^{(0)} \rangle$$

Para gerar os outros estados usamos:

$$| n^{(0)} \rangle = \frac{(a^{\dagger})^n}{\sqrt{n!}} | 0^{(0)} \rangle \qquad \text{e}$$

$$\langle x | n^{(0)} \rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \langle x | (a^{\dagger})^n | 0^{(0)} \rangle$$

$$= \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\frac{x}{x_0} - x_0 \partial_x\right)^n \frac{1}{2^{n/2}} \langle x | 0^{(0)} \rangle$$

Assim, geramos as funções de onda por derivação em relação ao estado fundamental:

$$\langle x|1^{(0)}\rangle = \left(\frac{x}{x_0} - x_0\partial_x\right)\frac{1}{\sqrt{2}}\langle x|0^{(0)}\rangle$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{x}{x_0}\right)\langle x|0^{(0)}\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}\underbrace{x_0\partial_x\langle x|0^{(0)}\rangle}_{-\frac{x}{x_0}\langle x|0^{(0)}\rangle} = \frac{2}{\sqrt{2}}\langle x|0^{(0)}\rangle\frac{x}{x_0}$$

Para a seguinte:

$$\langle x|2^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\;\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{x}{x_0} - x_0\partial_x\right)\langle x|1^{(0)}\rangle$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{x}{x_0} - x_0\partial_x\right)\left\{\left(\frac{x}{x_0}\right)\langle x|0^{(0)}\rangle\right\}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\left(\frac{x}{x_0}\right)^2\langle x|0^{(0)}\rangle - x_0\partial_x\left\{\left(\frac{x}{x_0}\right)\langle x|0^{(0)}\rangle\right\}\right]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\left(\frac{x}{x_0}\right)^2\langle x|0^{(0)}\rangle - \langle x|0^{(0)}\rangle - \frac{x}{x_0}\,x_0\partial_x\langle x|0^{(0)}\rangle\right\}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\langle x|0^{(0)}\rangle\left\{\left(\frac{x}{x_0}\right)^2 - 1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^2\right\}$$

$$\langle x|2^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[2\left(\frac{x}{x_0}\right)^2 - 1\right]\langle x|0^{(0)}\rangle$$

de onde o resultado:

$$\langle x|0^{(0)}\rangle \longrightarrow \langle x|0^{(0)}\rangle - \frac{\varepsilon}{4\sqrt{2}}\langle x|2^{(0)}\rangle$$

Fazer Brillouin-Wigner do mesmo problema:

i) Para 1ª ordem:

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} + V_{00} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\varepsilon\hbar\omega}{4} = \frac{\hbar\omega}{2}\left(1+\frac{\varepsilon}{2}\right),$$

mesmo resultado que R-S;

ii) Para 2ª ordem:

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{2}\cdot\frac{\varepsilon}{2} + \frac{|V_{02}|^2}{E_0 - \frac{5}{2}\hbar\omega}$$

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\varepsilon}{2}\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\varepsilon^2}{8}\frac{\hbar^2\omega^2}{E_0 - \frac{5}{2}\hbar\omega}$$

Isto é uma equação de 2º grau para $E_0 = E$

$$E\left(E - \frac{5}{2}\hbar\omega\right) = \frac{\hbar\omega}{2}\left(1+\frac{\varepsilon}{2}\right)\left(E - \frac{5}{2}\hbar\omega\right) + \frac{\varepsilon^2}{8}\hbar^2\omega^2$$

$$① = E^2 - \frac{5}{2}\hbar\omega E - \frac{\hbar\omega}{2}\left(1+\frac{\varepsilon}{2}\right)E + \frac{5}{2}\hbar\omega\frac{\hbar\omega}{2}\left(1+\frac{\varepsilon}{2}\right) - \frac{\varepsilon^2}{8}\hbar^2\omega^2$$

Definir $\left(E/\frac{\hbar\omega}{2}\right) \equiv x$

$$0 = \cancel{\left(\frac{\hbar\omega}{2}\right)^2} x^2 - \frac{5}{\cancel{2}}\hbar\omega \, \frac{\hbar\omega}{\cancel{2}} x - \cancel{\left(\frac{\hbar\omega}{2}\right)^2}\left(1+\frac{\varepsilon}{2}\right)x$$

$$+ 5\cancel{\left(\frac{\hbar\omega}{2}\right)^2}\left(1+\frac{\varepsilon}{2}\right) - \frac{\varepsilon^2}{2}\cancel{\left(\frac{\hbar\omega}{2}\right)^2},$$

ficando:

$$0 = x^2 - 5x - \left(1+\frac{\varepsilon}{2}\right)x + 5\left(1+\frac{\varepsilon}{2}\right) - \frac{\varepsilon^2}{2}$$

$$0 = x^2 - \left(6+\frac{\varepsilon}{2}\right)x + 5\left(1+\frac{\varepsilon}{2}\right) - \frac{\varepsilon^2}{2}$$

Soluções:

$$x_{\pm} = \frac{6+\varepsilon/2}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{\left(6+\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 - 20\left(1+\frac{\varepsilon}{2}\right) + 2\varepsilon^2}$$

$$= 3 + \frac{\varepsilon}{4} \pm \frac{1}{2}\sqrt{\cancel{36} + \cancel{6\varepsilon} + \frac{\varepsilon^2}{4} - \cancel{20} - \cancel{10}\varepsilon + 2\varepsilon^2}$$

$$= 3 + \frac{\varepsilon}{4} \pm \frac{1}{2}\sqrt{16 - 4\varepsilon + \frac{9}{4}\varepsilon^2}$$

expandindo até 1ª ordem obtemos (em ε):

$$= 3 + \frac{\varepsilon}{4} \pm 2\sqrt{1 - \frac{\varepsilon}{4} + \frac{9}{64}\varepsilon^2}$$

$$\cong 3 + \frac{\varepsilon}{4} \pm 2\left(1 - \frac{\varepsilon}{8}\right)$$

$$x_+ = 5 + \frac{\varepsilon}{4} - \frac{\varepsilon}{4} = 5 \Rightarrow E = \frac{5}{2}\hbar\omega$$

$$x_- = 1 + \frac{\varepsilon}{2} \Rightarrow E = \frac{\hbar\omega}{2}\left(1 + \frac{\varepsilon}{2}\right)$$

E 2ª ordem em ε?

$$\left[1 - \frac{\varepsilon}{4} + \left(\frac{3\varepsilon}{8}\right)^2\right]^{1/2} = 1 + \frac{1}{2}\left(-\frac{\varepsilon}{4} + \left(\frac{3\varepsilon}{8}\right)^2\right) -$$

$$- \frac{1}{8}\left[-\frac{\varepsilon}{4} + \left(\frac{3\varepsilon}{8}\right)^2\right]^2 + \cdots$$

$$= 1 - \frac{\varepsilon}{8} + \frac{1}{2}\left(\frac{3\varepsilon}{8}\right)^2 - \frac{1}{8}\frac{\varepsilon^2}{16} + \cdots$$

$$= 1 - \frac{\varepsilon}{8} + \frac{9}{2\cdot 64}\varepsilon^2 - \frac{\varepsilon^2}{2\cdot 64} + \cdots$$

$$= 1 - \frac{\varepsilon}{8} + \frac{1}{16}\varepsilon^2 + o(\varepsilon^3)$$

As soluções são:

$$x_\pm = 3 + \frac{\varepsilon}{4} \pm 2\left(1 - \frac{\varepsilon}{8} + \frac{\varepsilon^2}{16}\right)$$

$$x = \pm \begin{cases} 5 + \frac{\varepsilon^2}{8} \\ 1 + \frac{\varepsilon}{2} - \frac{\varepsilon^2}{8} \end{cases}$$

e as duas soluções são:

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}\left(1 + \frac{\varepsilon}{2} - \frac{\varepsilon^2}{8}\right)$$

$$E_2 = \frac{5}{2}\hbar\omega\left(1 + \frac{\varepsilon^2}{40}\right)$$

E_0 coincide com o valor obtido com R-S até 2ª ordem. A outra solução E_2 fornece a energia perturbada do primeiro estado excitado da mesma paridade ($n=2$).

Mas note que 2ª ordem em B-W inclui correções de ordem superior em ε. Elas estão mostradas no gráfico da página seguinte.

```
(* B-W de níveis com n=0,
2 para potencial perturbativo de OH em x^2, resultados em ħω/2 *)
```

In[7]:=
```
f[x_] = 3 + x / 4 + 2 √(1 - x / 4 + 9 x^2 / 64)
```

Out[7]=

$$3+\frac{x}{4}+2\sqrt{1-\frac{x}{4}+\frac{9x^2}{64}}$$

In[8]:=
```
g[x_] = 3 + x / 4 - 2 √(1 - x / 4 + 9 x^2 / 64)
```

Out[8]=

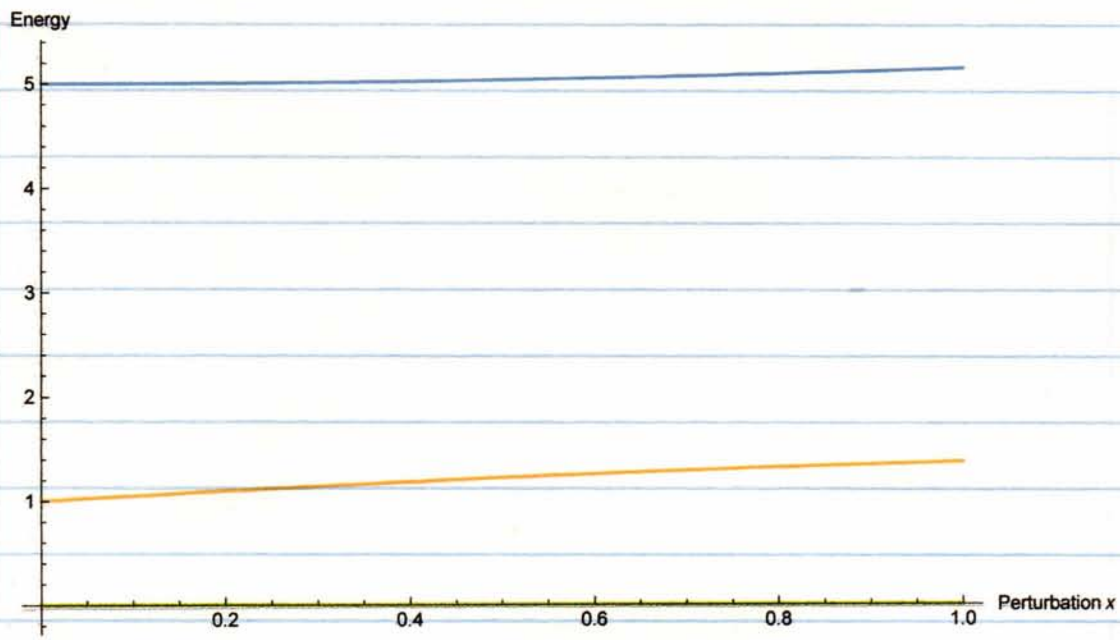
$$3+\frac{x}{4}-2\sqrt{1-\frac{x}{4}+\frac{9x^2}{64}}$$

In[19]:=
```
Plot[{f[x], g[x], 0.}, {x, 0, 1}]
```

In[20]:=
```
Show[%19, ImageSize → Large]
```

In[21]:=
```
Show[%20, AxesLabel → {HoldForm[Perturbation x], HoldForm[Energy]},
 PlotLabel → None, LabelStyle → {FontFamily → "Arial", 10, GrayLevel[0]}]
```

Out[21]=



In[16]:=
```
Show[%15, Background → White]
```

COMENTÁRIOS

A teoria de Brillouin-Wigner é mais simples e de generalização direta para ordens superiores. Em muitos casos é mais acurada que a teoria de Rayleigh-Schrödinger. Mas a energia perturbada não é obtida em forma explicita, sendo solução de uma equação polinomial, cujo grau depende da ordem de perturbação implementada. Fica também aberta a interpretação das várias soluções obtidas. Uma vantagem importante sobre R-S é a ausência de singularidades no caso do espectro degenerado.

Como mostrado nestas notas, a teoria de R-S é de generalização complicada para ordens sucessivas de perturbação. A vantagem é que ela fornece fórmulas explícitas para a energia nas diferentes ordens de perturbação. Mas as fórmulas são singulares no caso de espectro degenerado.

A teoria de perturbações de estados degenerados tem que ser formulada de forma separada, para RS. Esse será o tópico tratado na próxima seção.

§ TEORIA GERAL do CASO DEGENERADO $\boxed{(R\text{-}S)}$ (ver Sakurai)

Para R-S As fórmulas desenvolvidas antes não são válidas no caso degenerado. Na presença de degenerescência sempre temos um grau de liberdade na escolha das funções de onda nos subespaços degenerados.

Consideremos um nível do Hamiltoniano não perturbado $\hat{\mathcal{H}}_0$ com grau ν de degenerescência. Escrevemos os kets neste espaço como

$$|n_\alpha^{(0)}\rangle \quad , \quad \alpha = 1, 2, \ldots, \nu \quad ,$$

e

$$\hat{\mathcal{H}}_0 |n_\alpha^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n_\alpha^{(0)}\rangle, \text{ para } \alpha = 1, 2, \ldots, \nu .$$

Qualitativamente, sabemos que em geral a perturbação removerá a degenerescência, de modo que o resultado final são ν níveis diferentes, com kets perturbados, digamos $\{|\ell\rangle\}$. Quando a perturbação é desligada temos

$$|\ell\rangle \underset{g \to 0}{\longrightarrow} |\ell^{(0)}\rangle ,$$

mas em geral $|\ell^{(0)}\rangle$ pode não corresponder a nenhum dos nossos estado $|n_\alpha^{(0)}\rangle$ iniciais. No caso geral é uma combinação linear deles:

Aqui 'g' é o parâmetro da perturbação

$$|\ell^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha = 1, 2 \ldots, \nu} \langle n_\alpha^{(0)} | \ell^{(0)} \rangle |n_\alpha^{(0)}\rangle .$$

A equação básica para os estados pertubados é a mesma de antes:

$$(\hat{\mathcal{H}}_0 + g\hat{V}) |\ell\rangle = (E_n^{(0)} + g E_n^{(1)} + \cdots) |\ell\rangle$$

Chamamos $\quad \Delta_n \equiv E_n - E_n^{(0)}$

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

ou

$$(\hat{\mathcal{H}}_0 - E_n^{(0)}) |\ell\rangle = (\Delta_n - g\hat{V}) |\ell\rangle$$

que pode ser escrita a toda ordem em g com:

$$|\ell\rangle = |\ell^{(0)}\rangle + g\,|\ell^{(1)}\rangle + g^2 |\ell^{(2)}\rangle + \cdots$$

Assim em ordens sucessivas:

$$o(g^0) \; : \qquad (\hat{\mathcal{H}}_0 - E_n^{(0)}) |\ell^{(0)}\rangle = 0$$

$$o(g) \; : \qquad (\hat{\mathcal{H}}_0 - E_n^{(0)}) |\ell^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)} - \hat{V}) |\ell^{(0)}\rangle$$

$$\vdots$$

Escrevendo a última no espaço de degenerescência:

$$(\hat{\mathcal{H}}_0 - E_n^{(0)}) |\ell^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)} - \hat{V}) \sum_{\alpha=1,\dots,\nu} |n_\alpha^{(0)}\rangle\langle n_\alpha^{(0)}|\ell^{(0)}\rangle$$

e tomando um particular estado $|n_\beta^{(0)}\rangle$ no espaço de degenerescência obtemos:

$$\langle n_\beta^{(0)} | (\hat{\mathcal{H}}_0 - E_n^{(0)}) | \ell^{(1)}\rangle = 0 =$$

$$= E_n^{(1)} \sum_\alpha \langle n_\beta^{(0)} | n_\alpha^{(0)}\rangle\langle n_\alpha^{(0)} | \ell^{(0)}\rangle -$$

$$- \sum_\alpha \langle n_\beta^{(0)} | \hat{V} | n_\alpha^{(0)}\rangle \langle n_\alpha^{(0)} | \ell^{(0)}\rangle$$

e usando ortogonalidade: $\langle n_\beta^{(0)} | n_\alpha^{(0)} \rangle = \delta_{\alpha\beta}$

$$\boxed{E_n^{(1)} \langle n_\beta^{(0)} | \ell^{(0)} \rangle = \sum_{\alpha=1,2..\nu} V_{\beta\alpha} \langle n_\alpha^{(0)} | \ell^{(0)} \rangle}$$

ou,

$$\sum_{\alpha=1,2,\dots,\nu} (V_{\beta\alpha} - E\,\delta_{\beta\alpha}) \langle n_\alpha^{(0)} | \ell^{(0)} \rangle ,$$

onde temos escrito E por $E_n^{(1)}$. As equações acima definem o problema dos autovalores e autovetores para o operador $\hat{V}$ no espaço de degenerescência. Chamando

$$A_\alpha \equiv \langle n_\alpha^{(0)} | \ell^{(0)} \rangle ,$$

a equação acima é

$$\sum_{\alpha=1,2..,\nu} (V_{\beta\alpha} - E\,\delta_{\beta\alpha}) A_\alpha = 0$$

que tem solução não trivial para os coeficientes A_α, só no caso

$$\det (V_{\beta\alpha} - E\,\delta_{\beta\alpha}) = 0 ,$$

obtendo-se a equação secular:

$$\begin{vmatrix} V_{11}-E & V_{12} & \cdots & V_{1\nu} \\ V_{21} & V_{22}-E & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \\ V_{\nu 1} & & & V_{\nu\nu}-E \end{vmatrix} = 0$$

que é uma equação polinomial com ν valores reais para $E^{(1)}$. Em geral estas soluções são diferentes.
Resolvendo a equação secular, obtemos de uma vez as correções da energia em primeira ordem e as autofunções perturbadas em ordem zero:

$$|\ell^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha} \langle n_\alpha^{(0)}|\ell^{(0)}\rangle\, |n_\alpha^{(0)}\rangle$$

$$= \sum_{\alpha} A_\alpha\, |n_\alpha^{(0)}\rangle$$

Estes kets $\{|\ell^{(0)}\rangle\}$ diagonalizam a perturbação $\hat{V}$, de maneira que

$$E_n^{(1)} = \langle \ell^{(0)}| V |\ell^{(0)}\rangle$$

Gostaríamos de levar adiante este processo para ordens superiores. Precisamos primeiro obter a função de onda em primeira ordem:

$$(\hat{\mathcal{H}}_0 - E_n^{(0)})|\ell^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)} - \hat{V})|\ell^{(0)}\rangle$$

O projetor $\hat{P}_n^{(0)}$ neste caso abrange todo o espaço de degenerescência:

$$\hat{P}_n^{(0)} = \sum_{\alpha \in \mathcal{D}_n} |n_\alpha^{(0)}\rangle\langle n_\alpha^{(0)}|$$

e o projetor complementar $\hat{Q}_n^{(0)} = 1 - P_n^{(0)}$

$$\hat{Q}_n^{(0)} = 1 - \sum_{\alpha \in \mathcal{D}_n} |n_\alpha^{(0)}\rangle\langle n_\alpha^{(0)}|$$

$$= \sum_{k \notin \mathcal{D}_n} |k^{(0)}\rangle\langle k^{(0)}|$$

Como antes para resolver as nossas equações exigimos que o termo não-homogêneo não tenha projeção em $\hat{P}_m^{(0)}$. Assim:

$$(\hat{\mathcal{H}}_0 - E_n^{(0)})|\ell^{(1)}\rangle = \hat{Q}_n^{(0)}(E_m^{(1)} - \hat{V})|\ell^{(0)}\rangle$$

$$= -(1-\hat{P}_m^{(0)})\hat{V}|\ell^{(0)}\rangle$$

e

$$|\ell^{(1)}\rangle = -\frac{(1-\hat{P}_m^{(0)})}{\hat{\mathcal{H}}_0 - E_m^{(0)}}\hat{V}|\ell^{(0)}\rangle$$

ou

$$|\ell^{(1)}\rangle = \frac{1-\hat{P}_m^{(0)}}{E_n^{(0)} - \hat{\mathcal{H}}_0}\hat{V}|\ell^{(0)}\rangle$$

$$= \sum_{k\notin\mathcal{D}_m} |k^{(0)}\rangle \frac{V_{k\ell}}{E_n^{(0)} - \mathcal{H}_0}$$

com: $\quad V_{k\ell} \equiv \langle k^{(0)}|V|\ell^{(0)}\rangle,$

fórmula que é análoga à anterior exceto que deixa fora todos os estados no espaço de degenerescência. Outra vez temos escolhido

$$\langle\ell^{(0)}|\ell^{(1)}\rangle = 0 \quad ,$$

com a normalização $\langle\ell^{(0)}|\ell\rangle = 1$.

Tomando a equação seguinte temos:

$$(\hat{\mathcal{H}}_0 - E_n^{(0)})|\ell^{(2)}\rangle = E_n^{(2)}|\ell^{(0)}\rangle + E_n^{(1)}|\ell^{(1)}\rangle - \hat{V}|\ell^{(1)}\rangle$$

e construindo o projetor correspondente à $|e^{(0)}\rangle$

$$\hat{P}_0 \equiv |e^{(0)}\rangle\langle e^{(0)}| \,,$$

e exigindo que o termo da direita (não homogêneo) não tenha projeção em $|e^{(0)}\rangle$, obtemos:

$$0 = |e^{(0)}\rangle\langle e^{(0)}| \left\{ E_n^{(2)}|e^{(0)}\rangle + E_n^{(1)}|e^{(1)}\rangle - \hat{V}|e^{(1)}\rangle \right\}$$

ou

$$0 = E_n^{(2)} - \langle e^{(0)}|\hat{V}|e^{(1)}\rangle \,,$$

isto é:

$$E_n^{(2)} = \langle e^{(0)}|\hat{V}|e^{(1)}\rangle = \sum_{k \notin \mathcal{D}_n} \frac{|V_{ke}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

$$\boxed{E_n^{(2)} = \sum_{k \notin \mathcal{D}_n} \frac{|V_{ke}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}}$$

é análoga à fórmula anterior, mas exclue todos os estados no subspaço de degenerescência $\mathcal{D}_n$.

<u>Receita</u>. Se o nível $E_n^{(0)}$ é degenerado, de ordem k, construe-se a matriz da perturbação $\hat{V}$ em relação à base de estados degenerados correspondentes à $E_n^{(0)}$

$$\begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} & \cdots & V_{1k} \\ V_{21} & & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ V_{k1} & \cdots & \cdots & V_{kk} \end{pmatrix}$$

As k raízes, da equação secular são as correções da energia em primeira ordem:

$$\begin{vmatrix} V_{11}-\lambda & & & V_{1k} \\ V_{21} & V_{22}-\lambda & & \\ \vdots & & \ddots & \\ V_{k1} & & & V_{kk}-\lambda \end{vmatrix} = 0$$

As soluções para os autovetores fornecem as funções perturbadas em ordem zero:

$$|\ell^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha=1,2\ldots,k} |n_\alpha^{(0)}\rangle\langle n_\alpha^{(0)}|\ell^{(0)}\rangle$$

Desenvolveremos um exemplo ilustrativo:

Ex.: Perto da degenerescência

Consideramos o caso simples de um sistema de dois níveis, com Hamiltoniano não perturbado:

$$\mathcal{H}_0 = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 \end{pmatrix}.$$

Seja uma perturbação V da forma (com $\lambda = 1$):

$$V = \begin{pmatrix} 0 & v \\ v^* & 0 \end{pmatrix}.$$

Possível parte diagonal de V sempre pode ser acrescentada ao Hamiltoniano não perturbado. Este problema tem solução exata com equação de autovalores dada por:

$$0 = \begin{vmatrix} \varepsilon_1 - E & v \\ v^* & \varepsilon_2 - E \end{vmatrix} = (E-\varepsilon_1)(E-\varepsilon_2) - |v|^2$$

$$= E^2 - (\varepsilon_1+\varepsilon_2)E + (\varepsilon_1\varepsilon_2 - |v|^2).$$

Soluções da eq. de 2do. grau:

$$E_{\pm} = \frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\varepsilon_1-\varepsilon_2)^2+4|v|^2} \, ,$$

que no caso degenerado fornece: $(\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon)$

$$E_{\pm} = \varepsilon \pm |v| \, , \qquad \text{com}$$

$$v = \langle 1|V|2\rangle \Rightarrow |v|^2 = |\langle 1|V|2\rangle|^2$$

— o —

Vejamos agora a aplicação da Teoria de Perturbações neste problema. A primeira correção é de 2ª ordem, porque V não tem elementos diagonais.

A) B-W :

$$E_1 = \varepsilon_1 + \frac{|v|^2}{E_1 - \varepsilon_2} \, , \qquad (*)$$

$$E_2 = \varepsilon_2 + \frac{|v|^2}{E_2 - \varepsilon_1} \, . \qquad (**)$$

As eq.s $(*)$ e $(**)$ para E_1, E_2 são idênticas.
Colocar: $E_1, E_2 \longrightarrow E$

obtemos $\quad (E-\varepsilon_1)(E-\varepsilon_2) = |v|^2$

que possui as duas soluções:

$$E_{1,2} = \frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\varepsilon_1-\varepsilon_2)^2+4|v|^2}\ , \quad (\diamond)$$

que coincidem com a solução exata!

A fórmula $(\diamond)$ também é válida no caso degenerado, $\varepsilon_1=\varepsilon_2=\varepsilon$, com

$$E_{1,2} = \varepsilon \pm |v|\ ,$$

como no caso exato.

B) R-S

Segunda ordem em Rayleigh-Schrödinger fornece:

$$E_1 = \varepsilon_1 + \frac{|v|^2}{\varepsilon_1-\varepsilon_2}\ , \qquad (\heartsuit)$$

$$E_2 = \varepsilon_2 + \frac{|v|^2}{\varepsilon_2-\varepsilon_1}\ , \qquad (\heartsuit\heartsuit)$$

que podem ser obtidas de $(\diamond)$, desenvolvendo a raiz em série para $|v|^2 \ll (\varepsilon_1-\varepsilon_2)^2$, com $\varepsilon_1-\varepsilon_2 \neq 0$.
As relações de R-S dadas por $(\heartsuit)$ e $(\heartsuit\heartsuit)$ são

singulares no caso degenerado, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$.

No caso degenerado, precisamos usar a Teoria R-S modificada para calcular as variações em 1ª ordem (fazer o desenvolvimento como exercício). É necessário diagonalizar a matriz da perturbação no espaço degenerado.