§ O Hamiltoniano e seu Resolvente

T. Kato, Prog. Theor. Phys. 4 (1949) 154

- **Def**. Dado o Hamiltoniano $\mathcal{H}$ de um sistema físico, definimos seu Resolvente $G(z)$ como o operador

$$G(z) \equiv \frac{1}{z-\mathcal{H}} = (z-\mathcal{H})^{-1} ,$$

onde $z \in \mathbb{C}$ é uma variável complexa. $G(z)$ deve ser considerado como uma função da variável complexa z, que é uma função inteira exceto com singularidades que são polos nos autovalores de $\mathcal{H}$ (polos no eixo real). Aqui supomos o espectro de $\mathcal{H}$ como sendo discreto

$$\mathcal{H}|n\rangle = E_n|n\rangle \quad , n=0,1,2\ldots i,\ldots$$

Representação espectral de $\mathcal{H} = \sum_n E_n|n\rangle\langle n| = \sum_n E_n P_n$,

onde P_n é o operador de projeção:

$$P_n = |n\rangle\langle n| .$$

A completeza de $\{|n\rangle\}$ implica: $\sum_n P_n = 1$

$$P_i P_j = \delta_{ij} P_i .$$

Daí, obtemos a representação espectral de $G(z)$

$$G(z) = \sum_n |n\rangle \frac{1}{z-\mathcal{H}} \langle n| = \sum_n \frac{|n\rangle\langle n|}{z-E_n} = \sum_n \frac{P_n}{z-E_n}$$

Como extensão das propriedades das funções de variável complexa, falamos que $G(z)$ tem polo em E_n com resíduo P_n.
O Teorema de Cauchy fornece a relação:

$$P_n = \frac{1}{2\pi i} \oint_{\Gamma_n} G(z)\, dz \,,$$

onde a curva fechada Γ_n só contém o polo $z = E_n$.
Generalizando esta relação, se Γ for uma curva fechada (que não passa por nenhum ponto singular) que encerra vários autovalores, obteremos P_Γ, a soma dos correspondentes operadores de projeção:

$$P_\Gamma = \sum_{i \in \Gamma} P_i = \frac{1}{2\pi i} \oint_\Gamma dz\, G(z)$$

Também temos:

$$\mathcal{H} P_\Gamma = \frac{1}{2\pi i} \oint_\Gamma dz\, \mathcal{H} G(z) \,,$$

note que a representação espectral de $\mathcal{H} G(z)$ é

$$\mathcal{H} G(z) = \sum_n \frac{E_n |n\rangle\langle n|}{z - E_n} = \sum_n \frac{E_n P_n}{z - E_n}$$

com

$$\operatorname{Res}\left(\frac{E_n P_n}{z - E_n}\right) = E_n P_n = \operatorname{Res}\left(\frac{z\, P_n}{z - E_n}\right) ,$$

portanto

$$\mathcal{H} P_\Gamma = \frac{1}{2\pi i} \oint_\Gamma dz \; z\, G(z)$$

§ Desenvolvimento de $G(z)$ na teoria de Perturbações

Abordamos um problema de teoria de perturbações, com

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \lambda V$$

$\mathcal{H}_0$: Hamiltoniano não perturbado com soluções:

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

$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \lambda V$: Hamiltoniano total com auto-kets:

$$\mathcal{H} \, | n \rangle = E_n \, | n \rangle$$

<u>Def</u> : Resolventes $G(z)$, $G_0(z)$

$$G(z) \equiv \frac{1}{z - \mathcal{H}_0 - \lambda V} \quad , \quad G_0(z) \equiv \frac{1}{z - \mathcal{H}_0}$$

Temos a identidade :

$$G(z) = \frac{1}{z - \mathcal{H}_0 - \lambda V} = \frac{1}{z - \mathcal{H}_0} \left[z - \mathcal{H}_0 - \lambda V + \lambda V \right] \times$$

$$\times \frac{1}{z - \mathcal{H}_0 - \lambda V}$$

$$= \frac{1}{z - \mathcal{H}_0} \left[1 + \lambda V \cdot \frac{1}{z - \mathcal{H}_0 - \lambda V} \right]$$

$$\boxed{G(z) = G_0(z) + \lambda \, G_0(z) \, V \, G(z)}$$

Equação de Dyson

A eq. de Dyson pode ser iterada repetidas vezes:

$$G^{(0)}(z) = G_0(z)$$

$$G^{(1)}(z) = G_0(z) + \lambda\, G_0(z) V G_0(z)$$

$$G^{(2)}(z) = G_0(z) + \lambda\, G_0(z) V \left(G_0 + \lambda\, G_0 V G_0 \right)$$

$$= G_0 + \lambda\, G_0 V G_0 + \lambda^2 G_0 V G_0 V G_0 \quad ,$$

gerando uma série de perturbações:

$$\boxed{G(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n G_0(z) \left(V\, G_0(z) \right)^n}$$

Computamos agora valores médios em relação aos autoestados não perturbados:

$$\mathcal{H}_0 |m^{(0)}\rangle = E_m^{(0)} |m^{(0)}\rangle$$

$$\langle n^{(0)}| G(z) |n^{(0)}\rangle = \langle n^{(0)}| \left[G_0(z) + \lambda\, G_0(z) V\, G(z) \right] |n^{(0)}\rangle$$

$$= \frac{1}{z - E_n^{(0)}} + \frac{\lambda}{z - E_n^{(0)}} \langle n^{(0)}| V G(z) |n^{(0)}\rangle$$

$$= \frac{1}{z - E_n^{(0)}} + \frac{\lambda}{z - E_n^{(0)}} \sum_m \langle n^{(0)}| V |m^{(0)}\rangle \langle m^{(0)}| G(z) |n^{(0)}\rangle$$

escrevemos (por razões aparentes depois):

$$\langle n^{(0)}| G(z) |n^{(0)}\rangle = \frac{1}{z - E_n^{(0)}} + \frac{\lambda}{z - E_n^{(0)}} \langle n^{(0)}| V |n^{(0)}\rangle \langle n^{(0)}| G(z) |n^{(0)}\rangle$$

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

Temos que calcular elementos de matriz, para $m \neq n$:

$$\langle m^{(0)}| G(z)|n^{(0)}\rangle = \frac{\lambda}{z-E_m^{(0)}} \sum_k \langle m^{(0)}|V|k^{(0)}\rangle\langle k^{(0)}|G(z)|n^{(0)}\rangle$$

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

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

Iterando:

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

$$+ \frac{\lambda}{z-E_m^{(0)}} \sum_{k\neq n} \langle m^{(0)}|V|k^{(0)}\rangle \left[\frac{\lambda}{z-E_k^{(0)}} \langle k^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle \cdot \langle n^{(0)}|G(z|n^{(0)}\rangle \right.$$

$$\left. + \frac{\lambda}{z-E_k^{(0)}} \sum_{l\neq n} \langle k^{(0)}|V|l^{(0)}\rangle\langle l^{(0)}|G(z)|n^{(0)}\rangle \right]$$

$$= \frac{\lambda}{z-E_m^{(0)}} \left[\langle m^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle + \sum_{k\neq n} \langle m^{(0)}|V|k^{(0)}\rangle \cdot \frac{\lambda}{z-E_k^{(0)}} \langle k^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle \dots \right]$$

$$\times \langle n^{(0)}|G(z)|n^{(0)}\rangle$$

Termos não-diagonais são obtidos em série infinita a partir de termos diagonais:

$$\langle m^{(0)}|G(z)|n^{(0)}\rangle_{m\neq n} = \frac{\lambda}{z-E_m^{(0)}}\Big[\langle m^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle +$$

$$+\sum_{k\neq n}\langle m^{(0)}|V|k^{(0)}\rangle\frac{\lambda}{z-E_k^{(0)}}\langle k^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle\ldots\Big]\times$$

$$\times\langle n^{(0)}|G(z)|n^{(0)}\rangle$$

$$= \frac{\lambda}{z-E_m^{(0)}}\langle m^{(0)}|\Big[V + V\frac{\lambda}{z-\mathcal{H}_0}V+\ldots\Big]'|n^{(0)}\rangle\,.$$

$$\cdot\langle n^{(0)}|G(z)|n^{(0)}\rangle$$

onde $[\ldots]'$ significa que nas somas, sempre tem que ser omitido o estado $|n^{(0)}\rangle$. Voltando para o termo diagonal original:

$$\langle n^{(0)}|G(z)|n^{(0)}\rangle = \frac{1}{z-E_n^{(0)}} + \frac{\lambda}{z-E_n^{(0)}}\langle n^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle\langle n^{(0)}|G(z)|n^{(0)}\rangle$$

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

$$\times\langle m^{(0)}|\Big[V + V\frac{\lambda}{z-\mathcal{H}_0}V+\ldots\Big]'|n^{(0)}\rangle\langle n^{(0)}|G(z)|n^{(0)}\rangle$$

$$= \frac{1}{z-E_n^{(0)}} + \frac{\lambda}{z-E_n^{(0)}}\langle n^{(0)}|\Big[V + V\frac{\lambda}{z-\mathcal{H}_0}\Big(V+V\frac{\lambda}{z-\mathcal{H}_0}V+\ldots\Big)\Big]'|n^{(0)}\rangle$$

$$\cdot\langle n^{(0)}|G(z)|n^{(0)}\rangle$$

Introduzimos uma notação abreviada:

- $$D_n(z) \equiv \langle n^{(0)} | G(z) | n^{(0)} \rangle$$

- $$\Sigma_n(z) \equiv \langle n^{(0)} | \left(\lambda V + \lambda V \frac{1}{z - H_0} \lambda V + \cdots \right)' | n^{(0)} \rangle ,$$

de maneira que obtemos a equação:

$$D_n(z) = \frac{1}{z - E_n^{(0)}} + \frac{1}{z - E_n^{(0)}} \Sigma_n(z) D_n(z) ,$$

que pode ser resolvida para $D_n(z)$:

$$(z - E_n^{(0)}) D_n(z) = 1 + \Sigma_n(z) D_n(z)$$

ou

$$(z - E_n^{(0)} - \Sigma_n(z)) D_n(z) = 1$$

que dá

$$\boxed{D_n(z) = \frac{1}{z - E_n^{(0)} - \Sigma_n(z)} ,}$$

que tem a forma de um elemento diagonal do resolvente com polo em

$$z = E_n^{(0)} + \Sigma_n(z) = E_n$$

$\Sigma_n(z) \longrightarrow \Sigma(E_n)$. Resolver equação:

$$E_n = E_n^{(0)} + \Sigma_n(E_n)$$

$\Sigma_n(E_n)$ é chamado de "auto-energia" do nível E_n

E_n é um pólo de $D_n(z) \Rightarrow$ pólo de $\langle n^{(0)}| G(z) |n^{(0)}\rangle$.

Construímos o estado:

▶ Def: $$|n\rangle \equiv \lim_{z \to E_n} (z - E_n)\, G(z)\, |n^{(0)}\rangle = \lim_{z \to E_n} |\tilde{n}\rangle$$

$|n\rangle$ está bem definido. Em efeito

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

$$= (z - E_n)\, D_n(z) \,,$$

e como $D_n(z)$ tem um pólo em $z = E_n$, este é compensado pelo fator $(z - E_n)$ e o limite existe!

Escrevemos: $\mathcal{H} - E_n = (\mathcal{H} - z) + (z - E_n)$

$$(\mathcal{H} - E_n) |\tilde{n}\rangle = \Big((\mathcal{H} - z) + (z - E_n)\Big)(z - E_n)\, G(z) |n^{(0)}\rangle$$

$$= (\mathcal{H} - z)(z - E_n) \frac{1}{z - \mathcal{H}} |n^{(0)}\rangle + (z - E_n)^2 G(z) |n^{(0)}\rangle$$

$$= (E_n - z) |n^{(0)}\rangle + (z - E_n)^2 G(z) |n^{(0)}\rangle$$

$$\lim_{z \to E_n} (\mathcal{H} - E_n) |\tilde{n}\rangle = 0 = (\mathcal{H} - E_n) |n\rangle \,,$$

portanto o ket $|n\rangle$ assim construído é autoestado do Hamiltoniano $\mathcal{H}$, com autovalor E_n, que é pólo de $D_n(z)$.

A energia do estado $|n\rangle$ é obtida como:

$$\boxed{E_n = E_n^{(0)} + \Sigma_n(E_n)}$$

$$= E_n^{(0)} + \langle n^{(0)}| \left(\lambda V + \lambda V \frac{1}{E_n - H_0} \lambda V + \cdots \right)' |n^{(0)}\rangle$$

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

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

$$+ \cdots ,$$

que fornece a série de perturbação de <u>Brillouin-Wigner</u> para a energia. Os autovalores desconhecidos E_n aparecem no desenvolvimento (equações complicadas para E_n), mas eles podem ser resolvidos para qualquer ordem de teoria de perturbações.

A série de Rayleigh-Schrödinger aparece quando escrevemos as fórmulas em termos da energia não perturbada:

$$E_n = E_n^{(0)} + \Sigma_n \left(E_n^{(0)} + \Sigma(E_n) \right),$$

que pode ser expandida a todo ordem em λ, o parâmetro da perturbação. Note que $\Sigma_n(z)$, em ordem mais baixa, é linear em λ. Assim, até segundo ordem, precisamos expandir (até a ordem apropriada):

$$E_n \approx E_n^{(0)} + \Sigma_n(E_n^{(0)})$$

1ª ordem:

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

2ª ordem:

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

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

Escrevemos:

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

Em terceira ordem, precisamos expandir denominadores

$$\frac{1}{E_n - E_m^{(0)}} = \frac{1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)} + \Sigma_n(E_n)}$$

$$= \frac{1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \left[E_n^{(0)} - E_m^{(0)} + \Sigma_n(E_n) - \Sigma_n(E_n) \right] \times$$

$$\times \frac{1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)} + \Sigma_n(E_n)}$$

$$= \frac{1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \left[1 - \frac{\Sigma_n(E_n)}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)} + \Sigma_n(E_n)} \right]$$

e até 1ª ordem:

$$\frac{1}{E_n - E_m^{(0)}} \approx \frac{1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \left[1 - \frac{\lambda \langle n^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right]$$

Assim:

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

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

► § Cálculo perturbativo dos kets estados

Mostramos que os kets que satisfazem a eq. de Schrödinger

$$\mathcal{H}|n\rangle = E_n|n\rangle ,$$

são obtidos do Resolvente como:

$$|n\rangle = C \lim_{z\to E_n} (z - E_n) G(z) |n^{(0)}\rangle , \qquad (1)$$

onde a energia "verdadeira" E_n é um pólo de $G(z)$ e de $D_n(z)$. Projetando a eq. (1) sobre o estado $|n^{(0)}\rangle$ (autoestado do Hamiltoniano não perturbado) obtemos

$$\langle n^{(0)}|n\rangle = C \lim_{z\to E_n} (z - E_n) \langle n^{(0)}|G(z)|n^{(0)}\rangle$$

$$= C \lim_{z\to E_n} (z - E_n) D_n(z),$$

e lembrando que $D_n(z)$ tem pólo (simples) em E_n, chamamos

Def.:

$$Z_n = \operatorname*{Res}_{E_n}\{D_n(z)\} = \lim_{z\to E_n} (z-E_n)\, D_n(z),$$

Z_n é o resíduo de $D_n(z)$ em $z = E_n$.

Assim temos:

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

Usamos agora a identidade:

$$\langle n^{(0)} | G(z) | n \rangle = \langle n^{(0)} | \frac{1}{z-H} | n \rangle = \frac{1}{z-E_n} \langle n^{(0)} | n \rangle$$

multiplicando por $C\,(z-E_n)$, e tomando o limite $z \to E_n$, que é real

$$\lim_{z\to E_n} C\,(z-E_n) \langle n^{(0)} | G(z) | n \rangle \overset{\lim}{=} \frac{C(z-E_n)}{z-E_n} \langle n^{(0)} | n \rangle$$

$$= \langle n | n \rangle = C \lim_{z\to E_n} \frac{(z-E_n)}{(z-E_n)} \langle n^{(0)} | n \rangle$$

$$\langle n | n \rangle = C\, C\, Z_n = C^2 Z_n$$

Se quisermos normalizar o estado $|n\rangle$, $\langle n|n\rangle = 1$, e obtemos a constante de normalização C (exceto por uma fase)

$$C = Z_n^{-1/2}$$

Significado físico de $Z_n^{1/2}$:

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

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

$P_{n}(n) \equiv |\langle n^{(0)}|n\rangle|^2 = Z_n < 1$ é a probabilidade de encontrar o sistema (descrito por $|n\rangle$), no estado não perturbado $|n^{(0)}\rangle$, do qual deriva (pensando na hipótese adiabática). Portanto $(1-Z_n)$ representa o "escoamento" do sistema para os outros estados $|m^{(0)}\rangle$, com $m \neq n$.

Assim temos:

$$\boxed{|n\rangle = Z_n^{-1/2} \lim_{z\to E_n} (z-E_n)\, G(z)\, |n^{(0)}\rangle} \qquad (*)$$

Expandimos usando um sistema completo $\{|m^{(0)}\rangle\}$:

$$|n\rangle = Z_n^{-1/2} \lim_{z\to E_n} \sum_m (z-E_n)|m^{(0)}\rangle\langle m^{(0)}|G(z)|n^{(0)}\rangle,$$

para ter o estado $|n\rangle$ escrito na base $\{|m^{(0)}\rangle\}$, como

$$|n\rangle = \sum_m C_m\, |m^{(0)}\rangle$$

Já sabemos que

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

Assim, para $m \neq n$

$$C_m = Z_n^{-1/2} \lim_{z\to E_n} (z-E_n) \langle m^{(0)}|G(z)|n^{(0)}\rangle \Big|_{m\neq n}$$

$$= Z_n^{-1/2} \operatorname*{Res}_{E_n} \{\langle m^{(0)}|G(z)|n^{(0)}\rangle\}_{m\neq n}$$

Lembramos expansão de $\langle m^{(0)}| G(z) | n^{(0)}\rangle$ como série perturbativa:

$$\langle m^{(0)}| G(z) | n^{(0)}\rangle\Big|_{m\neq n} =$$

$$= \frac{\lambda}{z - E_m^{(0)}} \langle m^{(0)}| \left[V + V \frac{\lambda}{z-\mathcal{H}_0} V + \cdots \right]' |n^{(0)}\rangle \cdot D_n(z)$$

$$= \langle m^{(0)}| \left(\frac{1}{z-\mathcal{H}_0} \lambda V + \frac{1}{z-\mathcal{H}_0} \lambda V \frac{1}{z-\mathcal{H}_0} \lambda V \cdots \right)' |n^{(0)}\rangle \cdot$$

$$\cdot D_n(z),$$

sendo que $D_n(z) = \langle n^{(0)}| G(z) |n^{(0)}\rangle$ tem um pólo em $z = E_n$. A fórmula para o coeficiente c_m $(m \neq n)$ fica

$$c_m = Z_n^{-1/2} \operatorname*{Res}_{E_n} \left\{ \langle m^{(0)}| G(z) |n^{(0)}\rangle \right\}_{m\neq n}$$

$$= Z_n^{-1/2} \langle m^{(0)}| \left(\frac{1}{E_n-\mathcal{H}_0} \lambda V + \frac{1}{E_n-\mathcal{H}_0} \lambda V \frac{1}{E_n-\mathcal{H}_0} \lambda V \cdots \right)' |n^{(0)}\rangle \cdot$$

$$\cdot \operatorname*{Res}_{E_n} \left\{ D_n(z) \right\}$$

$$= Z_n \cdot Z_n^{-1/2} \langle m^{(0)}| \left(\frac{1}{E_n-\mathcal{H}_0} \lambda V + \frac{1}{E_n-\mathcal{H}_0} \lambda V \frac{1}{E_n-\mathcal{H}_0} \lambda V \cdots \right)' |n^{(0)}\rangle,$$

onde o símbolo $(\ldots)'$ significa que o estado $|n^{(0)}\rangle$ deve ser excluído. Podemos representar o símbolo, usando operadores de projeção:

$$P_{n^{(0)}} \equiv |n^{(0)}\rangle\langle n^{(0)}| \quad , \quad Q_{n^{(0)}} \equiv 1 - P_{n^{(0)}}$$

Obtemos:

$$c_m \Big|_{m \neq n} = \mathcal{Z}_n^{1/2} \langle m^{(0)}| \left(\frac{Q_{n^{(0)}}}{E_n - \mathcal{H}_0}\lambda V + \frac{Q_{n^{(0)}}}{E_n - \mathcal{H}_0}\lambda V \frac{Q_{n^{(0)}}}{E_n - \mathcal{H}_0}\lambda V + \right.$$

$$\left. + \frac{Q_{n^{(0)}}}{E_n - \mathcal{H}_0}\lambda V \frac{Q_{n^{(0)}}}{E_m - \mathcal{H}_0}\lambda V \frac{Q_{n^{(0)}}}{E_m - \mathcal{H}_0}\lambda V + \cdots \right) |n^{(0)}\rangle$$

$$= \mathcal{Z}_n^{1/2} \langle m^{(0)}| \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k \left[Q_{n^{(0)}} G_0(E_n) V \right]^k |n^{(0)}\rangle$$

Incluindo o termo $m = n$

$$c_m = \mathcal{Z}_n^{1/2} \langle m^{(0)}| \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \left[Q_{n^{(0)}} G_0(E_n) V \right]^k |n^{(0)}\rangle$$

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

Obtemos representação de <u>Brillouin-Wigner</u> para o ket $|n\rangle$:

$$\boxed{|n\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\lambda^k}{\mathcal{Z}_n^{-1/2}} \left(Q_{n^{(0)}} G_0(E_n) V \right)^k |n^{(0)}\rangle}$$

Vemos que a representação perturbativa de B-W é dada em termos da energia "verdadeira" E_n. Expandindo o ket na forma:

$$\mathcal{Z}_n^{-1/2} |n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \cdots$$

obtemos:

$$|n^{(k)}\rangle = \left(Q_{n(0)}\, G_0(E_n)\, V\right)^k |n^{(0)}\rangle .$$

Vemos que a expansão sistemática dessa série é simples (como no caso da expansão para a energia), mas contém a energia E_n, que na prática, não é conhecida.

A expansão de Rayleigh-Schrödinger pode ser obtida, desenvolvendo sistematicamente os denominadores em termos das energias não perturbadas, usando a relação:

$$E_n = E_n^{(0)} + \Sigma_n(E_n)$$

- Problema:

Calcular os kets até segunda ordem na teoria R-S.

Lembramos que $\Sigma_n(E_n)$ é linear em λ na ordem mais baixa:

$$\Sigma_n(E_n) = \langle n^{(0)}| \left(\lambda V + \lambda V \frac{Q_{n(0)}}{E_n - \mathcal{H}_0} \lambda V + \dots\right) |n^{(0)}\rangle$$

$$\approx \lambda \langle n^{(0)}| V | n^{(0)}\rangle$$

Assim, temos:

$$\frac{1}{E_n - \mathcal{H}_0} = \frac{1}{E_n^{(0)} - \mathcal{H}_0 + \Sigma_n(E_n)}$$

$$= \frac{1}{E_n^{(0)} - \mathcal{H}_0} \left\{\left(E_n^{(0)} - \mathcal{H}_0 + \Sigma_n(E_n)\right) - \Sigma_n(E_n)\right\} \times$$

$$\times \frac{1}{E_n^{(0)} - \mathcal{H}_0 + \Sigma_n(E_n)}$$

$$= \frac{1}{E_n^{(0)} - \mathcal{H}_0} - \frac{\Sigma_n(E_n)}{(E_n^{(0)} - \mathcal{H}_0)(E_n^{(0)} - \mathcal{H}_0 + \Sigma_n(E_n))}$$

e até 1ª ordem em λ:

$$\frac{1}{E_n - \mathcal{H}_0} = \frac{1}{E_n^{(0)} - \mathcal{H}_0} - \lambda \frac{\langle n^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - \mathcal{H}_0)^2}$$

e expandimos o ket $|n\rangle$

$$Z_n^{-1/2} |n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda \frac{Q_{n^{(0)}}}{E_n - \mathcal{H}_0} V |n^{(0)}\rangle +$$

$$+ \lambda^2 \frac{Q_{n^{(0)}}}{E_n - \mathcal{H}_0} V \frac{Q_{n^{(0)}}}{E_n - \mathcal{H}_0} V |n^{(0)}\rangle + \cdots$$

Obtemos:

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

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

$$|n^{(2)}\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{k \neq n} |m^{(0)}\rangle \langle m^{(0)} | V | k^{(0)} \rangle \times$$

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

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

Na teoria de B-W não existe nenhum problema com a degenerescência do espectro de $\mathcal{H}_0$, porque as séries perturbativas contém a energia exata E_n. Para tratar o caso degenerado em R-S, notamos que

$$\mathcal{Z}^{-1/2} |n\rangle = |\ell^{(0)}\rangle + \lambda \, |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \cdots$$

onde $|\ell^{(0)}\rangle$ é uma combinação linear de kets no espaço degenerado:

$$|\ell^{(0)}\rangle = \sum_{\{n^{(0)}\} \in d_n} |n^{(0)}\rangle\langle n^{(0)}|\ell^{(0)}\rangle$$

Os estados, nas aproximações sucessivas $|n^{(1)}\rangle, |n^{(2)}\rangle, \ldots$ são ortogonais ao subespaço degenerado

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

Calculamos as correções em 1ª ordem. Temos:

$$(\mathcal{H} - E_n)\mathcal{Z}_n^{-1/2}|n\rangle = 0 \cong \left(\mathcal{H}_0 + \lambda V - E_n^{(0)} - \lambda E_n^{(1)}\right)\mathcal{Z}_n^{-1/2}|n\rangle$$

$$= \left[(\mathcal{H}_0 - E_n^{(0)}) + \lambda\,(V - E_n^{(1)})\right]\mathcal{Z}_n^{-1/2}\,|n\rangle$$

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

$$+ \lambda(\mathcal{H}_0 - E_n^{(0)})|n^{(1)}\rangle + o(\lambda^2)$$

Em 1ª ordem:

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

Projetamos sobre um estado $|n^{(0)}\rangle$:

$$0 = \sum_{n' \in d_n} \langle n^{(0)} | (V - E_n^{(1)}) | n^{(0)'} \rangle \langle n^{(0)'} | \ell^{(0)} \rangle$$

$$+ \quad \langle n^{(0)} | (\cancel{\mathcal{H}_0 - E_n^{(0)}})^{\to 0} | n^{(1)} \rangle$$

Obtemos:

$$(*) \quad \boxed{0 = \sum_{n'} \left[\langle n^{(0)} | V | n'^{(0)} \rangle - \delta_{nn'} E_n^{(1)} \right] \langle n'^{(0)} | \ell^{(0)} \rangle}$$

(*) é um conjunto homogêneo de eq.'s lineares para os coeficientes $\langle n'^{(0)} | \ell^{(0)} \rangle$ que determinam o ket em ordem mais baixa. A solução não trivial de (*) é possível se tivermos:

$$\boxed{\det \left[\langle n^{(0)} | V | n'^{(0)} \rangle - \delta_{nn'} E_n^{(1)} \right] = 0} \quad (**)$$

(**) é a Equação Secular que determina as correções da energia em 1ª ordem (teoria degenerada de R-S).

Uma vez obtidos os autovalores $E_n^{(1)}$ de (**), podemos resolver (*) para os coeficientes $\langle n'^{(0)} | \ell^{(0)} \rangle$. ■