Teoria de Perturbação Estacionária.

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

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

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

$$\text{Entre eles}\begin{cases}\text{Oscilador Harmônico Simples;}\\ \text{Átomo de Hidrogênio não relativístico.}\end{cases}$$

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

Métodos de aproximação

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

Teoria de Perturbação independente do tempo.

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

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

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

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

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

Métodos de aproximação

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

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

  onde $\begin{cases} \lambda = 0 \rightarrow \text{ corresponde à Hamiltoniana sem perturbação,} \\ \lambda = 1 \rightarrow \text{ corresponde ao problema que queremos resolver;} \end{cases}$
- no final tomaremos $\lambda = 1$;
- em situações físicas, onde vale a teoria de perturbação, esperamos ver uma transição suave de $|\varphi_n^i\rangle$ para $|\psi_n\rangle$ e de $E_n^{(0)}$ para $E_n(\lambda)$ quando λ é ligado de 0 para 1.

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

Efeitos da Perturbação (o que pode acontecer?)

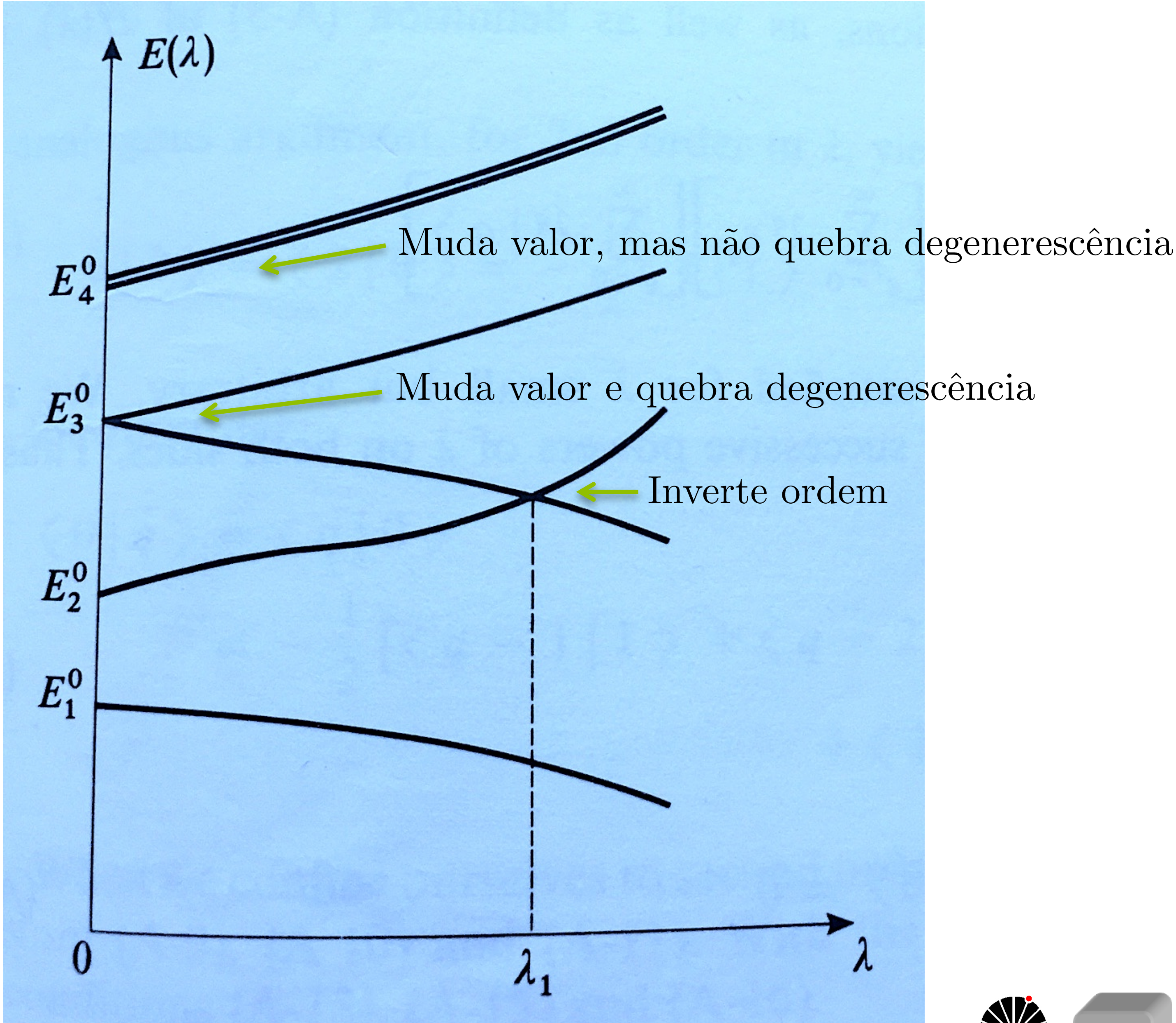

Figura 1 do capítulo XI do livro texto

Teoria de Perturbação Estacionária.

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

  Sabemos que $\sum_p \sum_i |\varphi_p^i\rangle\langle\varphi_p^i| = \mathbb{1}$ ou seja, $\{|\varphi_p^i\rangle\}$ é um conjunto completo e que pode ser apropriadamente orto-normalizado, com $\langle\varphi_p^i|\varphi_{p'}^{i'}\rangle = \delta_{pp'}\delta_{ii'}$, feito discreto para simplificar.

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

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

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

  Substituição direta na equação acima

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

- A ideia é que está equação precisa ser satisfeita em todas as ordens de λ.

  Note que do lado esquerdo aparecem λ^q e λ^{q+1} e do lado esquerdo $\lambda^{q+q'}$. Como precisamos igualar termos de mesma ordem. Pense em um polinômio de ordem infinita e pergunte, quando ele é zero para qualquer valor de λ? Só se todos os coeficientes forem zero.

Teoria de Perturbação Estacionária.

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

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

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

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

Comentários

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

Teoria de Perturbação Estacionária.

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

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

- *segunda ordem:* $\lambda^2 \to \langle\psi(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = \big(\langle 0| + \lambda\langle 1| + \lambda^2\langle 2|\big)\big(|0\rangle + \lambda|1\rangle + \lambda^2|2\rangle\big) = 1$

  $$\langle\psi(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = \langle 0|0\rangle + \lambda\big(\langle 1|0\rangle + \langle 0|1\rangle\big) + \lambda^2\big(\langle 0|2\rangle + \langle 1|1\rangle + \langle 2|0\rangle\big) + \mathcal{O}(\lambda^3) = 1$$

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

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

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

- *q-ésima ordem:* $\lambda^q \to$

  $$\langle\psi(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = \big(\langle 0| + \lambda\langle 1| + ... + \lambda^q\langle q|\big)\big(|0\rangle + \lambda|1\rangle + ... + \lambda^q|q\rangle\big) = 1$$

Teoria de Perturbação Estacionária.

- Reagrupando, temos:

$$\langle\psi(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = \langle 0|0\rangle + \lambda(\langle 0|1\rangle + \langle 1|0\rangle) + \lambda^2\big(\langle 0|2\rangle + \langle 1|1\rangle + \langle 2|0\rangle\big) + ...$$
$$...\lambda^q\big(\langle 0|q\rangle + \langle 1|q-1\rangle + ...\langle q|0\rangle\big) = 1.$$

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

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

Assim, $\langle 0|q\rangle = \langle q|0\rangle = -\dfrac{1}{2}\big[\langle 1|q-1\rangle + \langle 2|q-2\rangle + ...\langle q-1|2\rangle + \langle q-1|1\rangle\big]$

Comentários adicionais

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

Teoria de Perturbação Estacionária de um nível não-degenerado.

- Suponha $H_0|\varphi_n\rangle = E_n^{(0)}|\varphi_n\rangle$, tal que $E_n^{(0)}$ é não-degenerado. Calcularemos as modificações em $E_n^{(0)}$ e $|\varphi_n\rangle$ devido à W. Ou seja, acharemos $|\psi(\lambda)\rangle$ e $E_n(\lambda)$, sabendo que no $\lim\limits_{\lambda\to 0} H(\lambda) = H_0$ e $\therefore \begin{cases} \lim_{\lambda\to 0} E_n(\lambda) = \epsilon_0 = E_n^{(0)} \\ \lim_{\lambda\to 0} |\psi(\lambda)\rangle = |0\rangle = |\varphi_n\rangle \end{cases}$
- Consideraremos λ pequeno o suficiente para que $|\psi(\lambda)\rangle$ continue não-degenerado. Veja slide 4 (curvas que se cruzam). Seria na situação $\lambda << \lambda_1$.
- **Correção de primeira ordem.**

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

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

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

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

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

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

Teoria de Perturbação Estacionária de um nível não-degenerado.

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

Projetamos nossa equação em primeira ordem, $(H_0 - \epsilon_0)|1\rangle + (\hat{W} - \epsilon_1)|0\rangle = 0$ em $\langle\varphi_n|$. E o resto do espaço? Ela precisa ser satisfeita em um espaço completo. Projete $\langle\varphi_p^i|$ sobre ela, onde i é a degenerescência (nossa hipótese inicial é que apenas o estado estudado é não-degenerado). Tal projeção fornece:

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

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

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

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

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

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

Teoria de Perturbação Estacionária de um nível não-degenerado.

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

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

- Os estados que contribuem na expansão de $|\psi_n(\lambda)\rangle$ dependem do acoplamento $\langle\varphi_p^i|W|\varphi_n\rangle$. Por simetria, muitos podem ser nulos. Por exemplo, se $H_0 = \frac{P^2}{2\mu} + V$ e na representação das coordenadas, V e W forem pares, $\begin{cases} W(-\mathbf{r}) = +W(\mathbf{r}) \\ \text{e} \\ V(-\mathbf{r}) = +V(\mathbf{r}), \end{cases} \Rightarrow$ os auto-estados de H_0 terão paridade bem definida e o acoplamento com W só será diferente de zero se o integrando de $\langle\varphi_p^i|W|\varphi_n\rangle$ for par. Neste caso, se $\varphi_n(\mathbf{r})$ for par (ímpar), só o $\varphi_p^i(\mathbf{r})$ par (ímpar) contribue.
- Quanto maior o acoplamento $\langle\varphi_p^i|W|\varphi_n\rangle$ e menor a distância entre os níveis $(E_n^{(0)} - E_p^{(0)})$, maior a presença de $|\varphi_p^i\rangle$ na expansão.
- Colocando de uma outra forma, o auto-estado $|\varphi_p^i\rangle$, de H_0, não contribuirá se $|E_n^{(0)} - E_p^{(0)}| >> |\langle\varphi_p^i|W|\varphi_n\rangle|$. Por outro lado, não basta W pequeno, para $|\varphi_p^i\rangle$ deixar de afetar $|\varphi_n\rangle$, se $|E_n^{(0)} - E_p^{(0)}| << |\langle\varphi_p^i|W|\varphi_n\rangle|$.