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 $|\tilde{0}\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} |k\rangle\langle k|\tilde{0}\rangle$, 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 $1^{\underline{a}}$*ordem no ket tentativa,* $\langle k|\tilde{0}\rangle \approx \mathcal{O}(\epsilon)$, *geram erros de* $2^{\underline{a}}$*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)

Continuação: ainda poço infinito (caso da função tentativa $|a|^\lambda - |x|^\lambda$).

Uma olhadinha na função de onda variacional desta aproximação.

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

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

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

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

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 $[E] = \frac{\langle\tilde{\psi}|H|\tilde{\psi}\rangle}{\langle\tilde{\psi}|\tilde{\psi}\rangle}$ é sempre superior à E_0 (autovalor do estado fundamental). Podemos procurar os $\{a_i\}$, exigindo que $\frac{\partial [E]}{\partial a_i} = 0$ (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:

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

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 $\begin{cases} H = H_0 + W \\ \\ H_0|u_i\rangle = E_i|u_i\rangle \\ \{|u_i\rangle\} \begin{cases} \text{um conjunto} \\ \infty \text{ de kets} \end{cases} \end{cases}$

A menos que os $W'_{nk}s$ 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):

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

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

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

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 W no espaço degenerado, é como se estivéssemos aplicando o método variacional neste subspaço antes da teoria de perturbação.*

Um novo olhar para Teoria de Perturbação - caso degenerado

Material complementar ao livro texto (notação um pouco diferente)

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

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

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

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

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

Um novo olhar para Teoria de Perturbação - caso degenerado

O potencial W, matricialmente, fica:

g_D X g_D

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

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

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

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

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

Iguais, mas em
bases diferentes

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

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

$$\bar{H}_0 = H_0 + P_0WP_0 = \underbrace{P_0H_0P_0} + \underbrace{P_1H_0P_1} + \underbrace{P_0WP_0}$$

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

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

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

Dependendo de W, $E_\ell^{(0)}$ pode não ser mais degenerado. Se isso ocorrer, aplique caso não-degenerado para ordens superiores. Antes, entretanto, reescreva $\bar{W} = P_0WP_1 + P_1WP_0 + P_1WP_1 = \bar{P}_0WP_1 + P_1W\bar{P}_0 + P_1WP_1$

Como calcular $\bar{P}_0WP_1 = \sum_{\substack{\ell\in D\\ m'\notin D}} |\ell^{(0)}\rangle\langle\ell^{(0)}|W|m'^{(0)}\rangle\langle m'^{(0)}|$ isto é

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

Isto vem da diagonalização de W 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 W). Chame-o de $\tilde{P}_0$. Defina $\tilde{P}_1 = \mathbb{1} - \tilde{P}_0$ e comece de novo, agora

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

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 W. Ou seja, faça $\tilde{P}_0 = \bar{P}_0 + |m'^{(0)}\rangle\langle m'^{(0)}|$ tal que $W_{\ell,m'} = \langle \ell^{(0)}|W|m'^{(0)}\rangle \neq 0$ ou $W_{\ell',m'} = \langle \ell'^{(0)}|W|m'^{(0)}\rangle \neq 0$ para $E_\ell^{(0)} = E_{\ell'}^{(0)}$. Isto deve quebrar a degenerescência e permitir a aplicação da teoria de perturbação, caso não-degenerado.

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.