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.

Teoria de Perturbação independente do tempo: caso não-degenerado

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

$$\begin{cases} H_0|n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|n^{(0)}\rangle \\ \text{onde } \{|n^{(0)}\rangle\} \text{ e } \{E_n^{(0)}\} \text{ resultam da solução desta equação.} \end{cases}$$

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

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

$H_0 = \dfrac{\mathbf{p}^2}{2m} - \dfrac{e^2}{r}$ com $V =$ ao potencial devido à interação com $\mathbf{E}$ ou $\mathbf{B}$

Métodos de aproximação

Costuma-se resolver: $(H_0 + \lambda V)|n\rangle = E_n|n\rangle$ onde λ é um parâmetro real, contínuo, tal que:

- 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 $|n^{(0)}\rangle$ para $|n\rangle$ e de $E_n^{(0)}$ para E_n 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.

Sistema de dois níveis: um bom começo (pois tem solução exata)

Primeiro obteremos a solução exata geral, depois faremos uma expansão em λ desta solução e finalmente, compararemos com a solução obtida pela teoria de perturbação.

Suponha $H = \mathbb{1} H \mathbb{1} = \mathbb{1} H_0 \mathbb{1} + \lambda \mathbb{1} V \mathbb{1} = \sum_{n,n'} |n^{(0)}\rangle \underbrace{\langle n^{(0)}|H_0|n'^{(0)}\rangle}_{E_n^{(0)}\delta_{nn'},} \langle n'^{(0)}| +$

$$+ \lambda \sum_{n,n'} |n^{(0)}\rangle\langle n^{(0)}|V|n'^{(0)}\rangle\langle n'^{(0)}|$$

Vale também incorporá-los ao H_0

$$H_0|n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|n^{(0)}\rangle$$

Sem perda de generalidade, suponha $V_{11} = V_{22} = 0$ e escreva

lousa

$$H = E_1^{(0)}|1^{(0)}\rangle\langle 1^{(0)}| + E_2^{(0)}|2^{(0)}\rangle\langle 2^{(0)}| + \lambda V_{12}|1^{(0)}\rangle\langle 2^{(0)}| + \lambda V_{21}|2^{(0)}\rangle\langle 1^{(0)}|$$

que na representação matricial fica $\begin{pmatrix} E_1^{(0)} & \lambda V_{12} \\ \lambda V_{21} & E_2^{(0)} \end{pmatrix}$. De novo, sem perda de generalidade, ajuste a fase de $|2^{(0)}\rangle$ com respeito à $|1^{(0)}\rangle$, de tal forma a fazer V_{12} e V_{21} reais. Isso é possível, pois $V_{12} = V_{21}^*$ (Hermiteano).

Ajusta um, e o outro automaticamente é ajustado.

Exercício: Diagonalize esta matriz e obtenha:

Sistema de dois níveis: a solução exata

$$\begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \end{bmatrix} = \frac{E_1^{(0)} + E_2^{(0)}}{2} \pm \sqrt{\frac{(E_1^{(0)} - E_2^{(0)})^2}{4} + \lambda^2 |V_{12}|^2}$$

Verifique para $\lambda = 0$

Suponha $\lambda|V_{12}| << |(E_1^{(0)} - E_2^{(0)})|$. Podemos usar $\sqrt{1+\epsilon} = 1 + \frac{1}{2}\epsilon - \frac{\epsilon^2}{8} + ...$

e obter $\begin{cases} E_1 = E_1^{(0)} + \frac{\lambda^2 |V_{12}|^2}{(E_1^{(0)} - E_2^{(0)})} + ... \\ \\ E_2 = E_2^{(0)} + \frac{\lambda^2 |V_{12}|^2}{(E_2^{(0)} - E_1^{(0)})} + ... \end{cases}$ converge só se $|V_{12}| < \frac{|E_1^{(0)} - E_2^{(0)}|}{2}$

Obteremos estas fórmulas por teoria de perturbação daqui a pouco. Vocês poderiam ficar com a impressão que a *a teoria de perturbação sempre funciona para uma perturbação suficientemente fraca.* Infelizmente, esse não é sempre o caso. Para ilustrar considere uma partícula em um potencial de caixa fraco de profundidade V_0 ($V = -V_0$ p/ $-a < x < a, V = 0$ p/ $|x| > a$). Este problema admite um estado ligado de energia $E = -(\frac{2ma^2}{\hbar^2})|\lambda V|^2, \lambda > 0$ p/ atração. Ficamos tentados a interpretar isso como um resultado de teoria de perturbação de 2a. ordem, onde H_0 representa uma partícula livre e V a caixa rasa. Bobagem: quando trocamos o sinal de λ, o resultado continua negativo (no caso real não há estado ligado para barreira rasa).

Desenvolvimento formal da expansão da perturbação

Para começar, suponha conhecida a solução de $H_0|n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|n^{(0)}\rangle$.

Sabemos que $\sum_n |n^{(0)}\rangle\langle n^{(0)}| = \mathbb{1}$ ou seja, $\{|n^{(0)}\rangle\}$ é um conjunto completo.

Espectro não-degenerado

Queremos $(H_0 + \lambda V)|n\rangle_\lambda = E_n^{(\lambda)}|n\rangle_\lambda$, onde o índice λ é um lembrete. Quando λ cresce a partir de zero, esperamos que $E_n^{(0)} \to E_n$. É uma boa idéia definir $\Delta_n \equiv E_n - E_n^{(0)}$ e $\therefore E_n = \Delta_n + E_n^{(0)}$ que substituindo na equação acima dá: $(H_0 + \lambda V)|n\rangle = (\Delta_n + E_n^{(0)})|n\rangle \to (E_n^{(0)} - H_0)|n\rangle = (\lambda V - \Delta_n)|n\rangle$. Ficamos tentados a inverter $(E_n^{(0)} - H_0)$ p/ $(E_n^{(0)} - H_0)^{-1}$. Isto precisa ser feito com cuidado, pois se o operador encontrar $|n^{(0)}\rangle$, temos $(E_n^{(0)} - H_0)^{-1}|n^{(0)}\rangle \to \infty$. Isso seria evitado se $(\lambda V - \Delta_n)|n\rangle$ não tivesse uma componente $|n^{(0)}\rangle$. Será que tem? Para verificar, tome $\langle n^{(0)}|\lambda V - \Delta_n)|n\rangle = \langle n^{(0)}|H - H_0 - \Delta_n)|n\rangle =$
$= \langle n^{(0)}|E_n - E_n^{(0)} - \Delta_n)|n\rangle = \langle n^{(0)}|\Delta_n - \Delta_n)|n\rangle = 0$ (a inversão é permitida).

Para explicitar a inversão, considere $\phi_n \equiv \mathbb{1} - |n^{(0)}\rangle\langle n^{(0)}| = \sum_{k\neq n} |k^{(0)}\rangle\langle k^{(0)}|$

Conclui-se que o operador inverso $\dfrac{1}{E_n^{(0)} - H_0}$ *é bem definido (se* $E_n^{(0)}$ *não-degenerado) quando multiplicado pela direita por* ϕ_n, isto é:

Desenvolvimento formal da expansão da perturbação

O ϕ_n elimina o zero do denominador $\frac{1}{E_n^{(0)} - H_0}\phi_n = \sum_{k\neq n} \frac{1}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |k^{(0)}\rangle\langle k^{(0)}|$

Note que: $(\lambda V - \Delta_n)|n\rangle = \mathbb{1}(\lambda V - \Delta_n)|n\rangle = \big(|n^{(0)}\rangle\langle n^{(0)}| + \phi_n\big)(\lambda V - \Delta_n)|n\rangle =$ $= \phi_n(\lambda V - \Delta_n)|n\rangle$. Com isso a inversão direta da nossa equação nos leva à:

$|n\rangle \stackrel{?}{=} \frac{1}{E_n^{(0)} - H_0}\phi_n(\lambda V - \Delta_n)|n\rangle$. Será que está certo? Tome $\lambda = 0 \begin{cases} \Delta_n = 0 \\ |n\rangle = |n^{(0)}\rangle \end{cases}$

Se colocarmos $\lambda = 0$ e $\Delta_n = 0$ na equação acima $|n\rangle = 0$ e não $|n^{(0)}\rangle$. Falta algo!

Antes de inverter, considere: $\begin{cases} (E_n^{(0)} - H_0)|n\rangle = \phi_n(\lambda V - \Delta_n)|n\rangle \\ \\ (E_n^{(0)} - H_0)(|n\rangle - C(\lambda)|n^{(0)}\rangle) = \phi_n(\lambda V - \Delta_n)|n\rangle \end{cases}$

colocamos um zero

Assim sendo, temos $|n\rangle - C(\lambda)|n^{(0)}\rangle = \frac{1}{E_n^{(0)} - H_0}\phi_n(\lambda V - \Delta_n)|n\rangle$ ou

$|n\rangle = C(\lambda)|n^{(0)}\rangle + \frac{1}{E_n^{(0)} - H_0}\phi_n(\lambda V - \Delta_n)|n\rangle$ que tem as condições desejadas

para $\lambda = 0$, desde que $\lim_{\lambda\to 0} C(\lambda) = 1$, ou seja $\lim_{\lambda\to 0} |n\rangle = |n^{(0)}\rangle$.

Desenvolvimento formal da expansão da perturbação

Note que de $|n\rangle = C(\lambda)|n^{(0)}\rangle + \dfrac{1}{E_n^{(0)} - H_0}\phi_n(\lambda V - \Delta_n)|n\rangle$ temos

$$\langle n^{(0)}|n\rangle = C(\lambda)\underbrace{\langle n^{(0)}|n^{(0)}\rangle}_{1} + \sum_{k\neq n}\frac{1}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}\underbrace{\langle n^{(0)}|k^{(0)}\rangle}_{0}\langle k^{(0)}|(\lambda V - \Delta_n)|n\rangle$$

Ou seja, $C(\lambda) = \langle n^{(0)}|n\rangle$. Por conveniência, faremos $\langle n^{(0)}|n\rangle = C(\lambda) = 1$ e **não** $\langle n|n\rangle = 1, \forall\lambda$.

É comum escrevermos $\dfrac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0}$ pois, qualquer das formas em seguida

$\dfrac{1}{E_n^{(0)} - H_0}\phi_n = \phi_n\dfrac{1}{E_n^{(0)} - H_0} = \phi_n\dfrac{1}{E_n^{(0)} - H_0}\phi_n$ é válida. Assim, temos

$$\boxed{|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0}(\lambda V - \Delta_n)|n\rangle}$$

Das expressões $\begin{cases}\langle n^{(0)}|n\rangle = 1\\ \langle n^{(0)}|(\lambda V - \Delta_n)|n\rangle = 0\end{cases} \Rightarrow \boxed{\Delta_n = \lambda\langle n^{(0)}|V|n\rangle}$

Desenvolvimento formal da expansão da perturbação

As duas equações dos retângulos do slide anterior representam a chave da questão. Nossa estratégia será expandir $|n\rangle$ e Δ_n em potências de λ e empatar coeficientes. Isto é justificável, pois as duas equações devem ser respeitadas para $\forall\lambda$ (com $0 \leq \lambda \leq 1$).

Comece por escrever $\begin{cases} |n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda|n^{(1)}\rangle + \lambda^2|n^{(2)}\rangle + \ldots \\ \\ \Delta_n = \lambda\Delta_n^{(1)} + \lambda^2\Delta_n^{(2)} + \ldots \end{cases}$

Note o que acontece para $\lambda = 0$

Substituindo as expansões de $|n\rangle$ e Δ_n em $\Delta_n = \lambda\langle n^{(0)}|V|n\rangle$, temos:

$$\lambda\Delta_n^{(1)} + \lambda^2\Delta_n^{(2)} + \lambda^3\Delta_n^{(3)} + \ldots = \lambda\langle n^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle + \lambda^2\langle n^{(0)}|V|n^{(1)}\rangle + \\ + \lambda^3\langle n^{(0)}|V|n^{(2)}\rangle + \ldots$$

$\therefore$ comparação direta fornece $\begin{cases} \mathcal{O}(\lambda^1) \Rightarrow \Delta_n^{(1)} = \langle n^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle \\ \mathcal{O}(\lambda^2) \Rightarrow \Delta_n^{(2)} = \langle n^{(0)}|V|n^{(1)}\rangle \\ \mathcal{O}(\lambda^3) \Rightarrow \Delta_n^{(3)} = \langle n^{(0)}|V|n^{(2)}\rangle \\ \vdots \qquad\qquad \vdots \qquad\qquad \vdots \\ \mathcal{O}(\lambda^N) \Rightarrow \Delta_n^{(N)} = \langle n^{(0)}|V|n^{(N-1)}\rangle \end{cases}$

Para calcular $\Delta_n^{(N)}$, é preciso conhecer $|n\rangle$ de ordem $(N-1)$.

Lousa

Slide 3

Suponha $H = \mathbb{1}H\mathbb{1} = \mathbb{1}H_0\mathbb{1} + \lambda\mathbb{1}V\mathbb{1} = \sum_{n,n'} |n^{(0)}\rangle \underbrace{\langle n^{(0)}|H_0|n'^{(0)}\rangle}_{E_n^{(0)}\delta_{nn'},} \langle n'^{(0)}| +$

$$+ \lambda \sum_{n,n'} |n^{(0)}\rangle\langle n^{(0)}|V|n'^{(0)}\rangle\langle n'^{(0)}|$$

$$H_0|n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|n^{(0)}\rangle$$

Suponha $V_{11} \neq 0$ e $V_{22} \neq 0$ e escreva

$$H = E_1^{(0)}|1^{(0)}\rangle\langle 1^{(0)}| + E_2^{(0)}|2^{(0)}\rangle\langle 2^{(0)}| + \lambda V_{12}|1^{(0)}\rangle\langle 2^{(0)}| + \lambda V_{21}|2^{(0)}\rangle\langle 1^{(0)}| +$$
$$+ \lambda V_{11}|1^{(0)}\rangle\langle 1^{(0)}| + \lambda V_{22}|2^{(0)}\rangle\langle 2^{(0)}| =$$
$$= (E_1^{(0)} + \lambda V_{11})|1^{(0)}\rangle\langle 1^{(0)}| + (E_2^{(0)} + \lambda V_{22})|2^{(0)}\rangle\langle 2^{(0)}| + \lambda V_{12}|1^{(0)}\rangle\langle 2^{(0)}| +$$
$$+ \lambda V_{21}|2^{(0)}\rangle\langle 1^{(0)}|$$

que na representação matricial fica $\begin{pmatrix} E_1^{(0)} + \lambda V_{11} & \lambda V_{12} \\ \lambda V_{21} & E_2^{(0)} + \lambda V_{22} \end{pmatrix}$.

Se redefinirmos $E_1^{(0)} + \lambda V_{11} \rightarrow E_1^{(0)}$ e $E_2^{(0)} + \lambda V_{22} \rightarrow E_2^{(0)}$, caímos no caso anterior.