Capítulo 13

TEORIA DE PERTURBAÇÃO

A grande maioria dos problemas em Física não pode ser resolvido exatamente. Por exemplo, um elétron não relativístico no campo coulombiano de um próton, que estudamos anteriormente, é apenas uma boa aproximação para o átomo de hidrogênio real uma vez que desprezamos vários efeitos tais como o tamanho do núcleo e correções relativísticas. Este capítulo contém a teoria de perturbação independente do tempo, a qual procura obter informações sobre os estados ligados de um sistema físico a partir da solução exata de um problema similar. Trata-se de uma técnica de uso generalizado em todas as áreas da Física e constitui ferramenta essencial de análise tanto para o desenvolvimento da intuição física como para a obtenção de resultados numéricos significativos.

13.1 A Série Perturbativa: Pragmatismo em Física

Consideremos um sistema cuja hamiltoniana H pode ser escrita

$$H = H_0 + \lambda V \ , \tag{13.1}$$

onde os autovalores e autovetores de H_0 são conhecidos

$$H_0 \,|\psi_n\rangle \quad = \quad \varepsilon_n \,|\psi_n\rangle \quad , \quad n = 1, 2, 3, \ldots \ . \tag{13.2}$$

Por conveniência, assumiremos que $\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \varepsilon_3 \leq \cdots$ e que os autovetores formam uma base ortonormal, *i.e.*

$$\langle\psi_n|\psi_m\rangle \quad = \quad \delta_{nm} \ . \tag{13.3}$$

Desejamos obter os autovalores (E_n) e autoestados ($|\varphi_n\rangle$) de H

$$H\,|\varphi_n\rangle \;=\; E_n\,|\varphi_n\rangle \tag{13.4}$$

e para tanto vamos, pragmaticamente, escrevê-los como

$$E_n \;=\; E_n^{(0)} + \lambda\, E_n^{(1)} + \lambda^2\, E_n^{(2)} + \cdots \;=\; \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k\, E_n^{(k)}\ , \tag{13.5}$$

$$|\varphi_n\rangle \;=\; \left|\varphi_n^{(0)}\right\rangle + \lambda \left|\varphi_n^{(1)}\right\rangle + \cdots \;=\; \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \left|\varphi_n^{(k)}\right\rangle\ , \tag{13.6}$$

i.e. $E_n(\lambda)$ e $|\varphi_n(\lambda)\rangle$ são funções de λ a serem determinadas por suas séries de Taylor em torno do ponto $\lambda = 0$. O objeto deste capítulo é a determinação dos coeficientes de Taylor $E_n^{(k)}$ e $\left|\varphi_n^{(k)}\right\rangle$, $k = 0, 1, 2, \ldots$. Este método é chamado de teoria de perturbação de Rayleigh–Schrödinger.

Na prática as séries (13.5) e (13.6) são truncadas num certo ponto (N) e as soluções aproximadas em “ordem N” são

$$|\varphi_n\rangle \;\cong\; \left|\varphi_n^{(0)}\right\rangle + \lambda \left|\varphi_n^{(1)}\right\rangle + \cdots + \lambda^N \left|\varphi_n^{(N)}\right\rangle\ , \tag{13.7}$$

$$E_n \;\cong\; E_n^{(0)} + \cdots + \lambda^N\, E_n^{(N)}\ . \tag{13.8}$$

Estas aproximações diferem do resultado exato do problema por

$$|\varphi_n\rangle - \sum_{k=0}^{N} \lambda^k \left|\varphi_n^{(k)}\right\rangle \;=\; \mathcal{O}\left(\lambda^{N+1}\right)\ , \tag{13.9}$$

$$E_n - \sum_{k=0}^{N} \lambda^k\, E_n^{(k)} \;=\; \mathcal{O}\left(\lambda^{N+1}\right)\ . \tag{13.10}$$

Otimisticamente, assumindo que a série convirja para o resultado exato, esperamos que o erro na aproximação diminua a medida que consideramos ordens superiores, *i.e.* maiores valores de N.

13.2 Equações da Série Perturbativa

Reescrevendo a equação de autovalores (13.4) na forma

$$(H_0 - E_n)\,|\varphi_n\rangle \;=\; -\,\lambda\, V\,|\varphi_n\rangle\ , \tag{13.11}$$

e usando as expansões de Taylor (13.5) e (13.6) para os autovalores E_n e autofunções $|\varphi_n\rangle$ temos que

$$\left(H_0 - \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \, E_n^{(k)} \right) \left(\sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j \left| \varphi_n^{(j)} \right\rangle \right) \;=\; -\lambda V \left(\sum_{\ell=0}^{\infty} \lambda^\ell \left| \varphi_n^{(\ell)} \right\rangle \right) . \tag{13.12}$$

Os lados esquerdo e direito da equação (13.12) são séries de potência em λ. Portanto, o nosso procedimento será igualar os coeficientes das potências de mesma ordem em λ dos dois lados desta expressão. Note que o lado direito de (13.12) não contém termos de λ^0.

Os termos de ordem zero, *i.e.* aqueles aparecem multiplicando λ^0, logo independentes de λ, devem satisfazer

$$\text{Ordem } \lambda^0 : \qquad \left(H_0 - E_n^{(0)} \right) \left| \varphi_n^{(0)} \right\rangle \;=\; 0 . \tag{13.13}$$

Analogamente podemos obter as equações para as correções de primeira ordem em λ

$$\text{Ordem } \lambda^1 : \qquad \left(H_0 - E_n^{(0)} \right) \left| \varphi_n^{(1)} \right\rangle - E_n^{(1)} \left| \varphi_n^{(0)} \right\rangle \;=\; -V \left| \varphi_n^{(0)} \right\rangle , \tag{13.14}$$

bem como para ordem λ^2

$$\mathcal{O}(\lambda^2) : \quad \left[H_0 - E_n^{(0)} \right] \left| \varphi_n^{(2)} \right\rangle - E_n^{(1)} \left| \varphi_n^{(1)} \right\rangle - E_n^{(2)} \left| \varphi_n^{(0)} \right\rangle \;=\; -V \left| \varphi_n^{(1)} \right\rangle . \tag{13.15}$$

Em geral, seguindo este procedimento temos que as equações em ordem k são dadas por

$$\text{Ordem } \lambda^k : \quad \left(H_0 - E_n^{(0)} \right) \left| \varphi_n^{(k)} \right\rangle - \sum_{\ell=1}^{k} E_n^{(\ell)} \left| \varphi_n^{(k-\ell)} \right\rangle \;=\; -V \left| \varphi_n^{(k-1)} \right\rangle . \tag{13.16}$$

Note que (13.13) é uma equação vetorial com duas $E_n^{(0)}$ e $\left| \varphi_n^{(0)} \right\rangle$, mais especificamente é a equação de autovalores e autovetores de H_0. As equações de ordem superior também são equações vetoriais, sendo que em ordem λ^k devemos obter $E_n^{(k)}$ e $\left| \varphi_n^{(k)} \right\rangle$ utilizando as soluções obtidas para as ordens anteriores.

Tendo em vista que os $\left\{ \left| \varphi_m^{(0)} \right\rangle \right\}$ são autovetores de um operador hermitiano eles formam uma base, a qual assumiremos ser ortonormal.

É conveniente expandir a correção de ordem k para os estados $\left|\varphi_n^{(k)}\right\rangle$ nesta base

$$\left|\varphi_n^{(k)}\right\rangle = \sum_m c_{nm}^{(k)} \left|\varphi_m^{(0)}\right\rangle , \tag{13.17}$$

onde devemos determinar os coeficientes $c_{nm}^{(1)} = \left\langle \varphi_m^{(0)} \middle| \varphi_n^{(k)} \right\rangle$.

A equação de ordem zero é idêntica à equação (13.2) de autovalores do problema não perturbado. Por causa de problemas técnicos que veremos a seguir, devemos agora distinguir dois casos:

1. o autovalor de H_0 é não degenerado;

2. o autovalor de H_0 é degenerado.

13.3 Caso não degenerado

Se ε_n é um autovalor não degenerado de H_0, então, a equação (13.13) tem solução única

$$\begin{cases} E_n^{(0)} = \varepsilon_n \\ \left|\varphi_n^{(0)}\right\rangle = |\psi_n\rangle \end{cases} , \tag{13.18}$$

i.e. o autovalor em ordem zero é a própria energia do problema não perturbado, o mesmo acontecendo com a respectiva autofunção que, por não haver degenerescência, está univocamente determinada, a menos de uma constante multiplicativa é claro!

13.3.1 Correções de Primeira Ordem

Inicialmente tomemos o produto escalar de (13.14) com $\left|\varphi_n^{(0)}\right\rangle$, isto conduz a

$$\left\langle \varphi_n^{(0)} \right| \left(H_0 - E_n^{(0)}\right) \left|\varphi_n^{(1)}\right\rangle - E_n^{(1)} = -\left\langle \varphi_n^{(0)} \middle| V \middle| \varphi_n^{(0)} \right\rangle . \tag{13.19}$$

Todavia, devido ao operador H_0 ser hermitiano temos que

$$\left\langle \varphi_n^{(0)} \right| \left(H_0 - E_n^{(0)}\right) \left|\varphi_n^{(1)}\right\rangle = 0 , \tag{13.20}$$

e portanto

$$E_n^{(1)} = \left\langle \varphi_n^{(0)} \middle| V \middle| \varphi_n^{(0)} \right\rangle . \tag{13.21}$$

Assim, a correção de primeira ordem à energia do sistema não perturbado é dada pelo valor médio da perturbação V no estado não perturbado.

Agora, devemos voltar à equação (13.14) para determinar $\left|\varphi_n^{(1)}\right\rangle$. A equação (13.19) foi obtida projetando-se (13.14) na direção de $\left|\varphi_n^{(0)}\right\rangle$, logo projetaremos agora no complemento ortogonal de $\left|\varphi_n^{(0)}\right\rangle$. Para tanto tomamos o produto escalar de (13.14) com $\left|\varphi_m^{(0)}\right\rangle$ para $m \neq n$

$$\left\langle \varphi_m^{(0)}\right| \left(H_0 - E_n^{(0)}\right) \left|\varphi_n^{(1)}\right\rangle \;=\; -\left\langle \varphi_m^{(0)}\right|V\left|\varphi_n^{(0)}\right\rangle \,, \tag{13.22}$$

ou seja,

$$\left(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}\right) \left\langle \varphi_m^{(0)} \middle| \varphi_n^{(1)} \right\rangle \;=\; -\left\langle \varphi_m^{(0)}\right|V\left|\varphi_n^{(0)}\right\rangle \,, \tag{13.23}$$

onde novamente utilizamos que H_0 é hermitiano.

Uma vez que assumimos que não há degenerescência do nível n, *i.e.* $E_m^{(0)} \neq E_n^{(0)}$ para $m \neq n$, podemos resolver (13.23), obtendo que

$$c_{nm}^{(1)} \;=\; \left\langle \varphi_m^{(0)} \middle| \varphi_n^{(1)} \right\rangle \;=\; \frac{\left\langle \varphi_m^{(0)}\right| V \left|\varphi_n^{(0)}\right\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad , \qquad m \neq n \,. \tag{13.24}$$

Neste ponto falta determinar apenas $c_{nn}^{(1)}$, porém não há mais nenhuma equação derivada de (13.14) para ser utilizada. Agora só resta a condição de normalização pode fixar $c_{nn}^{(1)}$. Em teoria de perturbação é conveniente utilizar a condição

$$\left\langle \varphi_n^{(0)} \middle| \varphi_n \right\rangle \;=\; 1 \,. \tag{13.25}$$

Esta condição implica que $|\varphi_n\rangle$ não está normalizado, contudo as expressões obtidas são muito mais simples com esta convenção. Desta normalização segue que $c_{nn}^{(1)} = 0$. Note que a primeira contribuição para o módulo de $|\varphi_n\rangle$ é de ordem λ^2 já que

$$\left\langle \varphi_n^{(0)} + \lambda\, \varphi_n^{(1)} \middle| \varphi_n^{(0)} + \lambda\, \varphi_n^{(1)} \right\rangle \;=\; 1 + \left(c_{nn}^{(1)} + c_{nn}^{(1)*}\right) \lambda + 0(\lambda^2) \,. \tag{13.26}$$

Em resumo, as correções de primeira ordem para um estado não degenerado são dadas por

$$E_n^{(1)} \;=\; \left\langle \varphi_n^{(0)}\right|V\left|\varphi_n^{(0)}\right\rangle \,, \tag{13.27}$$

$$\left|\varphi_n^{(1)}\right\rangle = \sum_{m\neq n} \frac{\left\langle \varphi_m^{(0)}\right| V \left|\varphi_n^{(0)}\right\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \left|\varphi_m^{(0)}\right\rangle , \tag{13.28}$$

e a solução aproximada toma a forma

$$|\varphi_n\rangle \cong \left|\varphi_n^{(0)}\right\rangle + \lambda \left|\varphi_n^{(1)}\right\rangle , \tag{13.29}$$

$$E_n \cong E_n^{(0)} + \lambda\, E_n^{(1)} . \tag{13.30}$$

Exemplo:

Consideremos um oscilador harmônico unidimensional cuja hamiltoniana é dada por

$$H = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega_0^2 x^2 + \frac{1}{2}\mu\bar{\omega}^2 x^2 , \tag{13.31}$$

ou seja, existem duas contribuições distintas para a força elástica. Este sistema é exatamente solúvel sendo os autovalores de H dados por

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) , \tag{13.32}$$

onde $\omega = \sqrt{\omega_0^2 + \bar{\omega}^2}$ e $n = 0,\, 1,\, \cdots$.

Analisemos este problema usando teoria de perturbação escolhendo

$$H_0 = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega_0^2 x^2 \quad \text{e} \quad V = \frac{1}{2}\mu\bar{\omega}^2 x^2 . \tag{13.33}$$

Os autovalores e autovetores de H_0 são conhecidos

$$E_n^{(0)} = \hbar\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad \text{associados aos estados} \quad |n\rangle^{(0)} . \tag{13.34}$$

Note que os estados não perturbados não são degenerados, sendo possível empregar o formalismo desenvolvido acima.

A correção de primeira ordem para os autovalores é dada por (13.21), ou seja

$$E_n^{(1)} = {}^{(0)}\!\left\langle n \left| \frac{1}{2}\mu\bar{\omega}^2 x^2 \right| n \right\rangle^{(0)} . \tag{13.35}$$

Esta correção pode ser facilmente avaliada escrevendo x em termos dos operadores de criação e aniquilação associados à hamiltoniana H_0; $x = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega_0}}(a + a^\dagger)$. Temos então que

$$E_n^{(1)} = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2}\right) \times \frac{\bar{\omega}^2}{2\omega_0^2} \,. \tag{13.36}$$

Logo, os autovalores de H na aproximação de primeira ordem são dados por

$$E_n \simeq \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2}\right) \times \left(1 + \frac{\bar{\omega}^2}{2\omega_0^2}\right) \,. \tag{13.37}$$

Para verificarmos que o resultado acima está de acordo com a solução exata devemos expandir ω em (13.32) em potências de $\bar{\omega}^2/\omega_0^2$,

$$\omega = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{\bar{\omega}^2}{\omega_0^2}} \; = \; \omega_0 \left(1 + \frac{\bar{\omega}^2}{2\omega_0^2} + \cdots\right) \,.$$

Substituindo esta expansão em (13.32) é fácil ver que recuperamos o resultado aproximado (13.37) quando consideramos apenas o primeiro termo da expansão em potências de $\bar{\omega}^2/\omega_0^2$.

13.3.2 Correções de Segunda Ordem

Repetindo o procedimento utilizado em primeira ordem, projetamos a equação vetorial de ordem λ^2 (13.15) na direção de $\left|\varphi_n^{(0)}\right\rangle$ *i.e.* tomamos o produto escalar com $\left|\varphi_n^{(0)}\right\rangle$, obtendo

$$\left\langle \varphi_n^{(0)}\right| \left[H_0 - E_n^{(0)} \right] \left|\varphi_n^{(2)}\right\rangle - E_n^{(1)} \left\langle \varphi_n^{(0)} \middle| \varphi_n^{(1)}\right\rangle - E_n^{(2)} \; = \; - \left\langle \varphi_n^{(0)}\middle|V\middle|\varphi_n^{(1)}\right\rangle \,. \tag{13.38}$$

Os dois primeiros termos desta última expressão são nulos[1] e portanto concluímos que

$$E_n^{(2)} \; = \; \left\langle \varphi_n^{(0)}\middle|V\middle|\varphi_n^{(1)}\right\rangle \,. \tag{13.39}$$

Usando a expressão (13.28) para $\left|\varphi_n^{(1)}\right\rangle$ segue que

$$E_n^{(2)} \; = \; \sum_{m\neq n} \frac{\left|\left\langle \varphi_m^{(0)}\middle|V\middle|\varphi_n^{(0)}\right\rangle\right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \,. \tag{13.40}$$

[1] Por que?

Note que para o estado fundamental ($n = 1$) temos que

$$E_1^{(0)} \ < \ E_m^{(0)} \quad , \qquad m \neq 1 \tag{13.41}$$

o que implica que a correção de segunda ordem para a sua energia é sempre negativa:

$$E_1^{(2)} \ = \ \sum_{m \neq 1} \frac{\left| \left\langle \varphi_n^{(0)} \right| V \left| \varphi_1^{(0)} \right\rangle \right|^2}{E_1^{(0)} - E_m^{(0)}} \ < \ 0 \quad . \tag{13.42}$$

Analogamente ao que foi feito para a determinação de $\left| \varphi_n^{(1)} \right\rangle$, determinamos $\left| \varphi_m^{(2)} \right\rangle$, projetando (13.15) nas direções ortogonais a $\left| \varphi_n^{(0)} \right\rangle$. Para tanto tomamos o produto escalar de (13.15) com $\left| \varphi_m^{(0)} \right\rangle$ para $m \neq n$

$$\left\langle \varphi_m^{(0)} \right| \left[H_0 - E_n^{(0)} \right] \left| \varphi_n^{(2)} \right\rangle - E_n^{(1)} \left\langle \varphi_m^{(0)} \middle| \varphi_n^{(1)} \right\rangle \ = \ - \left\langle \varphi_m^{(0)} \middle| V \middle| \varphi_n^{(1)} \right\rangle \tag{13.43}$$

o que nos permite escrever que

$$\left(E_m^{(0)} - E_n^{(0)} \right) \left\langle \varphi_m^{(0)} \middle| \varphi_n^{(2)} \right\rangle \ = \ E_n^{(1)} \left\langle \varphi_m^{(0)} \middle| \varphi_n^{(1)} \right\rangle - \left\langle \varphi_m^{(0)} \middle| V \middle| \varphi_n^{(1)} \right\rangle , \tag{13.44}$$

e portanto

$$c_{nm}^{(2)} = \left\langle \varphi_m^{(0)} \middle| \varphi_n^{(2)} \right\rangle \ = \ \frac{\left\langle \varphi_m^{(0)} \middle| V \middle| \varphi_n^{(1)} \right\rangle - E_n^{(1)} \left\langle \varphi_m^{(0)} \middle| \varphi_n^{(1)} \right\rangle}{\left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)} \right)} \ . \tag{13.45}$$

Impondo que normalização (13.25), permite-nos concluir que $c_{nn}^{(2)} = 0$. Logo, a correção de segunda ordem para o estado é dada por

$$\left| \varphi_n^{(2)} \right\rangle = \sum_{m \neq n} \left| \varphi_m^{(0)} \right\rangle \frac{\left\langle \varphi_m^{(0)} \middle| V \middle| \varphi_n^{(1)} \right\rangle - E_n^{(1)} \left\langle \varphi_m^{(0)} \middle| \varphi_n^{(1)} \right\rangle}{\left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)} \right)} \ . \tag{13.46}$$

13.3.3 Caso Geral

Projetando a equação (13.16) na direção $\left| \varphi_n^{(0)} \right\rangle$ determinamos que

$$E_n^{(k)} = \left\langle \varphi_n^{(0)} \middle| V \middle| \varphi_n^{(k-1)} \right\rangle , \tag{13.47}$$

uma vez que a condição (13.25) implica que $\langle\varphi_m^{(0)}|\varphi_m^{(k)}\rangle = 0$ para $k \geq 1$.

Por outro lado, tomando-se o produto escalar de (13.16) com $\left|\varphi_m^{(0)}\right\rangle$ ($m \neq n$), podemos obter $c_{nm}^{(k)} = \left\langle\varphi_m^{(0)}\middle|\varphi_n^{(k)}\right\rangle$ desde que conheçamos $c_{nm}^{(\ell)}$ para $\ell < k$:

$$\left(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}\right)\left\langle\varphi_m^{(0)}\middle|\varphi_n^{(k)}\right\rangle = \sum_{\ell=1}^{k-1} E_n^{(\ell)}\left\langle\varphi_m^{(0)}\middle|\varphi_n^{(k-\ell)}\right\rangle - \left\langle\varphi_m^{(0)}\middle|V\middle|\varphi_n^{(k-1)}\right\rangle . \tag{13.48}$$

13.4 Caso Degenerado

Consideremos agora o caso em que o autovalor ε_n é degenerado. Sem maiores informações, não sabemos para qual dos autovetores associados a ε_n o autoestado exato $|E_n\rangle$ tende no limite $\lambda \to 0$. Em geral, como veremos no exemplo a seguir, $|E_n\rangle$ tenderá para uma combinação linear dos autovetores associados a ε_n. Isto introduz uma indeterminação já em ordem zero que deve ser resolvida.

13.4.1 Exemplo exatamente solúvel

Consideremos um sistema de dois níveis cuja hamiltoniana é dada por

$$H = \begin{pmatrix} E_0 & \Delta \\ \Delta & E_0 \end{pmatrix} . \tag{13.49}$$

É fácil verificar que os autovetores e autovalores de H são dados por

$$E_\pm = E_0 \pm \Delta \quad \text{com} \quad |E_\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{pmatrix} . \tag{13.50}$$

Este problema pode ser estudado em teoria de perturbação, onde fazemos a escolha $H = H_0 + \lambda V$ com

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_0 & 0 \\ 0 & E_0 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad \lambda V = \begin{pmatrix} 0 & \Delta \\ \Delta & 0 \end{pmatrix} . \tag{13.51}$$

Em ordem zero de teoria de perturbação, H_0 possui um único autovalor E_0 duplamente degenerado. Uma escolha possível para os autovetores de ordem zero é

$$\left|1^{(0)}\right\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad \left|2^{(0)}\right\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} . \tag{13.52}$$

É óbvio neste exemplo, que as soluções exatas para os autovetores $|\, E_\pm\rangle$ não tende para nenhum dos autovetores de ordem zero escolhidos no limite $\Delta \to 0$. De fato, neste limite temos que

$$|\, E_\pm\rangle \to \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left|1^{(0)}\right\rangle \pm \left|2^{(0)}\right\rangle\right) . \tag{13.53}$$

Note que mesmo no limite de $\Delta \to 0$, *i.e.* na ausência da perturbação, existe uma combinação linear dos estados não perturbados (e degenerados) que é favorecida. Portanto, a perturbação leva naturalmente a uma escolha da base de ordem zero. Mais ainda, esta escolha é obrigatória para que o limite $\Delta \to 0$ esteja correto e a série (13.6) faça sentido. Este fato indica que precisamos ser mais cuidadosos no nosso procedimento para obter a série perturbativa, em particular na escolha dos $\left|\varphi_n^{(0)}\right\rangle$.

13.4.2 Ordem zero

Por simplicidade consideremos o caso de degenerescência dupla $\varepsilon_n = \varepsilon_{n+1}$, o que significa que as soluções de

$$\left(H_0 - E_n^{(0)}\right)\left|\varphi_n^{(0)}\right\rangle \; = \; 0 \, , \tag{13.54}$$

$$\left(H_0 - E_{n+1}^{(0)}\right)\left|\varphi_{n+1}^{(0)}\right\rangle \; = \; 0 \, , \tag{13.55}$$

não são univocamente determinadas, pois combinações lineares destas soluções também o são.

Escolhamos, inicialmente, duas soluções linearmente independentes e ortogonais entre si

$$(H_0 - \varepsilon_n)\,|\psi_n\rangle \; = \; 0 \, , \tag{13.56}$$
$$(H_0 - \varepsilon_n)\,|\psi_{n+1}\rangle \; = \; 0 \, , \tag{13.57}$$

com $\langle \psi_n | \psi_{n+1} \rangle = 0$. Tudo o que podemos dizer sobre $\left| \varphi_n^{(0)} \right\rangle$ e $\left| \varphi_{n+1}^{(0)} \right\rangle$ é que estes estados são uma combinação linear de $|\psi_n\rangle$ e $|\psi_{n+1}\rangle$.

$$\begin{aligned} \left| \varphi_n^{(0)} \right\rangle &= \alpha_1 |\psi_n\rangle + \alpha_2 |\psi_{n+1}\rangle \ , \\ \left| \varphi_{n+1}^{(0)} \right\rangle &= \beta_1 |\psi_n\rangle + \beta_2 |\psi_{n+1}\rangle \ , \end{aligned} \tag{13.58}$$

aonde temos que $|\alpha_1|^2 + |\alpha_2|^2 = |\beta_1|^2 + |\beta_2|^2 = 1$ e também $\left\langle \varphi_n^{(0)} \middle| \varphi_{n+1}^{(0)} \right\rangle = 0$. Como veremos a seguir, os coeficientes α's e β's serão determinados ao se considerar a equação envolvendo os coeficientes de λ^1!

13.4.3 Correções de Primeira Ordem

As correções de primeira ordem são determinadas a partir de (13.14), i.e.

$$\text{Ordem } \lambda^1 : \qquad \left(H_0 - E_n^{(0)}\right) \left| \varphi_n^{(1)} \right\rangle - E_n^{(1)} \left| \varphi_n^{(0)} \right\rangle = -V \left| \varphi_n^{(0)} \right\rangle . \tag{13.59}$$

Projetando nas direções $|\psi_n\rangle$ e $|\psi_{n+1}\rangle$ respectivamente, segue que

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} \left\langle \psi_n \middle| \varphi_n^{(0)} \right\rangle &= \left\langle \psi_n \middle| V \middle| \varphi_n^{(0)} \right\rangle \ , \\ E_n^{(1)} \left\langle \psi_{n+1} \middle| \varphi_n^{(0)} \right\rangle &= \left\langle \psi_{n+1} \middle| V \middle| \varphi_n^{(0)} \right\rangle \ . \end{aligned} \tag{13.60}$$

Visando determinar os coeficientes α da expansão dos $\left| \varphi_n^{(0)} \right\rangle$ em termos dos $|\psi\rangle$, substituímos (13.58) em (13.60), resultando que

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} \alpha_1 &= v_{11} \alpha_1 + v_{12} \alpha_2 \ , \\ E_n^{(1)} \alpha_2 &= v_{21} \alpha_1 + v_{22} \alpha_2 \ , \end{aligned} \tag{13.61}$$

onde definimos os elementos de matriz

$$v_{11} = \langle \psi_n | V | \psi_n \rangle \ , \tag{13.62}$$
$$v_{12} = \langle \psi_n | V | \psi_{n+1} \rangle = v_{21}^* \ , \tag{13.63}$$
$$v_{22} = \langle \psi_{n+1} | V | \psi_{n+1} \rangle \ . \tag{13.64}$$

As equações (13.61) podem ser escritas na forma matricial

$$\begin{pmatrix} v_{11} - E_n^{(1)} & v_{12} \\ v_{21} & v_{22} - E_n^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} = 0 \,, \tag{13.65}$$

sendo portanto um problema de autovalores. Logo, para que existam soluções não triviais devemos ter

$$\det \begin{pmatrix} v_{11} - \lambda & v_{12} \\ v_{21} & v_{22} - \lambda \end{pmatrix} = 0 \,, \tag{13.66}$$

que admite em geral duas soluções[2]

$$\lambda_1 = E_n^{(1)} \qquad \text{e} \qquad \lambda_2 = E_{n+1}^{(1)} \,, \tag{13.67}$$

com

$$\begin{pmatrix} v_{11} - E_{n+1}^{(1)} & v_{12} \\ v_{21} & v_{22} - E_{n+1}^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \end{pmatrix} = 0 \,. \tag{13.68}$$

Se a degenerescência for quebrada $\lambda_1 \neq \lambda_2$ podemos determinar de maneira unívoca os α's, β's, $E_n^{(1)}$ e $E_{n+1}^{(1)}$. Tendo feito isto, a determinação de $\left|\varphi_n^{(1)}\right\rangle$ é análoga ao que foi feito no caso não degenerado: $\left|\varphi_{n(n+1)}^{(1)}\right\rangle$ é obtido projetando (13.59) nas direções ortogonais a $\left|\varphi_n^{(0)}\right\rangle$ e $\left|\varphi_{n+1}^{(0)}\right\rangle$, *i.e.* tomando o produto escalar com $\left|\varphi_m^{(0)}\right\rangle$ para $m \neq n, n+1$. A correção de primeira ordem neste caso também é dada por (13.28) para $m \neq n, n+1$.

Se a degenerescência persistir em primeira ordem os coeficientes α's ainda não ficam definidos; há que se considerar a segunda ordem! O tratamento deste caso está além do escopo destas notas.

Exercício:

Mostre que após a escolha acima para a base de ordem zero a equação (13.23) é coerente para $m = n$, *i.e.* com esta escolha $\langle\varphi_n^{(0)}|V\,|\varphi_n^{(0)}\rangle = 0$

---

[2] Por que?

É claro que o procedimento acima se generaliza para uma degenerescência arbitrária de forma óbvia:

$$\begin{aligned} \varepsilon_n \;&=\; \varepsilon_{n+1} \;=\; \cdots \;=\; \varepsilon_{n+N-1} \;=\; \varepsilon \;, & (13.69)\\ (H_0 - \varepsilon)\,|\psi_i\rangle \;&=\; 0 \quad , \qquad i = 1, \ldots, N \;, & (13.70)\\ \langle \psi_i\,|\psi_j\,\rangle \;&=\; 0 \;. & (13.71) \end{aligned}$$

Isto é alcançado escrevendo

$$\left|\varphi_n^{(0)}\right\rangle \;=\; \alpha_1\,|\psi_1\rangle + \alpha_2\,|\psi_2\rangle + \cdots + \alpha_N\,|\psi_N\rangle \;, \qquad (13.72)$$

com

$$\begin{pmatrix} v_{11} & \cdots & v_{1N} \\ \vdots & & \\ & & v_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \vdots \\ \alpha_N \end{pmatrix} \;=\; E_n^{(1)} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \vdots \\ \alpha_N \end{pmatrix} \;, \qquad (13.73)$$

e repetindo os passos acima.

A grande novidade no caso degenerado é que a determinação da contribuição dominante, *i.e.* de ordem zero em λ, para a função de onda é não trivial: a análise dos termos de primeira ordem é que fixa a combinação linear adequada das autofunções degeneradas do problema não perturbado!

Exemplo

Consideremos a hamiltoniana bidimensional

$$H = \frac{p_x^2}{2\mu} + \frac{p_y^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2\left(x^2 + y^2\right) + \mu\bar{\omega}^2 xy \;. \qquad (13.74)$$

Os autovalores de H são dados por

$$E_{n,m} = \hbar\sqrt{\omega^2 + \bar{\omega}^2}\left(n + \frac{1}{2}\right) + \hbar\sqrt{\omega^2 - \bar{\omega}^2}\left(m + \frac{1}{2}\right) \;, \qquad (13.75)$$

onde $n,\; m \;=\; 0,\; 1,\; 2,\; \ldots$, e as respectivas autofunções são

$$\varphi_{n,m}(x, y) = \Psi_n^{oh}\left(\sqrt{\omega^2 + \bar{\omega}^2};\, \frac{x + y}{\sqrt{2}}\right)\Psi_m^{oh}\left(\sqrt{\omega^2 - \bar{\omega}^2};\, \frac{x - y}{\sqrt{2}}\right) \;, \qquad (13.76)$$

com $\Psi_n^{oh}(\omega;x)$ sendo a solução de um oscilador harmônico unidimensional associada à energia $\hbar\omega(n+1/2)$.[3]

Podemos tratar este problema em teoria de perturbação, separando a hamiltoniana (13.74) em duas partes segundo

$$\begin{aligned} H_0 &= \frac{p_x^2}{2\mu}+\frac{p_y^2}{2\mu}+\frac{1}{2}\mu\omega^2\left(x^2+y^2\right) , && (13.77)\\ \lambda V &= \mu\bar{\omega}^2 xy , && (13.78) \end{aligned}$$

com $H = H_0 + \lambda V$ e identificando o parâmetro λ com $\bar{\omega}^2$. Aplicando a teoria de perturbação vemos que H_0 apresenta degenerescência visto que

$$E_{l,k}^{(0)} = \hbar\omega\left(l+k+1\right) , \tag{13.79}$$

com $l,\ k\ =\ 0,\ 1,\ \ldots$. Uma base "*natural* " das autofunções não perturbadas é

$$\varphi_{l,k}^{(0)}(x,y) = \Psi_l^{oh}\left(\omega;x\right)\Psi_k^{oh}\left(\omega;y\right) , \tag{13.80}$$

uma vez que H_0 descreve dois osciladores harmônicos desacoplados.

No limite de $\bar{\omega}\to 0$ temos que os dois primeiros estados excitados de H (13.74) tornam-se degenerados, *i.e.*

$$\lim_{\bar{\omega}\to 0} E_{m,n} = E_{m,n}^{(0)} , \tag{13.81}$$

com $n+m=1$. Para $\bar{\omega}$ suficientemente menor que ω, os dois primeiros estados da solução exata estão associados a $n=0$ e $m=1$ e a $n=1$ e $m=0$, sendo que as respectivas autofunções são dadas por

$$\begin{aligned} \varphi_{01}(x,y) &= \frac{1}{2}\left(\frac{\mu^2\omega_1\omega_2}{\pi^2\hbar^2}\right)^{1/4}\sqrt{\frac{\mu\omega_2}{\hbar}}(x-y)\\ &\quad\times\exp\left(-\frac{\mu\omega_1}{4\hbar}(x+y)^2-\frac{\mu\omega_2}{4\hbar}(x-y)^2\right) && (13.82)\\ \varphi_{10}(x,y) &= \frac{1}{2}\left(\frac{\mu^2\omega_1\omega_2}{\pi^2\hbar^2}\right)^{1/4}\sqrt{\frac{\mu\omega_1}{\hbar}}(x+y)\\ &\quad\times\exp\left(-\frac{\mu\omega_1}{4\hbar}(x+y)^2-\frac{\mu\omega_2}{4\hbar}(x-y)^2\right) && (13.83) \end{aligned}$$

[3]**Exercício:** Mostre que esta solução está correta. Sugestão: faça uma mudança de variáveis para $(x+y)/\sqrt{2}$ e $(x-y)/\sqrt{2}$.

onde $\omega_1 = \sqrt{\omega^2 + \bar{\omega}^2}$ e $\omega_2 = \sqrt{\omega^2 - \bar{\omega}^2}$.

No limite $\bar{\omega} \to 0$. temos que $\omega_{1(2)} \to \omega$, o que nos permite identificar que

$$\varphi_{10}(x,y) \;\to\; \tfrac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_{10}^{(0)}(x,y) + \varphi_{01}^{(0)}(x,y)\right) , \tag{13.84}$$

$$\varphi_{01}(x,y) \;\to\; \tfrac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_{10}^{(0)}(x,y) - \varphi_{01}^{(0)}(x,y)\right) . \tag{13.85}$$

Apliquemos agora teoria de perturbação para tratar deste problema. Por simplicidade calculemos a correção de primeira ordem para a energia do primeiro estado excitado. Em ordem zero a energia destes estados é $2\hbar\omega$ e existem dois estados associados a este autovalor, a saber, $\varphi_{10}^{(0)}$ e $\varphi_{01}^{(0)}$.

Para determinarmos a correção de primeira ordem devemos utilizar (13.66) o que nos conduz a

$$\det\begin{pmatrix} \mu\bar{\omega}^2\langle\varphi_{10}^{(0)}|xy|\varphi_{10}^{(0)}\rangle - \lambda & \mu\bar{\omega}^2\langle\varphi_{10}^{(0)}|xy|\varphi_{01}^{(0)}\rangle \\ \mu\bar{\omega}^2\langle\varphi_{01}^{(0)}|xy|\varphi_{10}^{(0)}\rangle & \mu\bar{\omega}^2\langle\varphi_{01}^{(0)}|xy|\varphi_{01}^{(0)}\rangle - \lambda \end{pmatrix} = 0 . \tag{13.86}$$

Os elementos de matriz necessários são dados por[4]

$$\mu\bar{\omega}^2\langle\varphi_{10}^{(0)}|xy|\varphi_{10}^{(0)}\rangle = 0 \tag{13.87}$$

$$\mu\bar{\omega}^2\langle\varphi_{01}^{(0)}|xy|\varphi_{01}^{(0)}\rangle = 0 \tag{13.88}$$

$$\mu\bar{\omega}^2\langle\varphi_{10}^{(0)}|xy|\varphi_{01}^{(0)}\rangle = \frac{\hbar}{2\mu\omega} \tag{13.89}$$

$$\mu\bar{\omega}^2\langle\varphi_{01}^{(0)}|xy|\varphi_{10}^{(0)}\rangle = \frac{\hbar}{2\mu\omega} \tag{13.90}$$

Substituindo estes resultados em (13.86) conduz a

$$E^{(1)} = \pm\frac{\hbar\bar{\omega}^2}{2\omega} . \tag{13.91}$$

Portanto, as energias destes estados, incluindo as correções de primeira ordem, são

$$E \simeq 2\hbar\omega \pm \frac{\hbar\bar{\omega}^2}{2\omega} . \tag{13.92}$$

---

[4]Mostre que estes resultados estão corretos. Para tanto defina o operador de criação para o oscilador na direção x e o mesmo para a y. Use então as técnicas de cálculo vistas nos capítulos anteriores.

As autofunções de ordem zero associadas a estes estados podem ser obtidas utilizando (13.65), o que resulta em

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_{10}^{(0)}(x,y)+\varphi_{01}^{(0)}(x,y)\right) , \tag{13.93}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_{10}^{(0)}(x,y)-\varphi_{01}^{(0)}(x,y)\right) , \tag{13.94}$$

onde a primeira está associada a correção de primeira ordem positiva. Note que este resultado concorda com o limite da solução exata obtido anteriormente; vide (13.84) e (13.85).

APÊNDICE: Uma advertência para curiosos

Uma tentativa de se achar soluções da equação de autovalores e autovetores (13.4) da forma (13.5) e (13.6) expressa uma atitude pragmática e otimista cujo sucesso não tem garantia "a priori". Tudo pode dar errado! Consideremos os seguintes pontos:

1. O fato de λ ser "pequeno" não garante sequer a existência das funções $E_n(\lambda)$ conforme o seguinte exemplo.

   Exemplo: Oscilador Anarmônico $\lambda \mathbf{x^3}$. Consideremos a hamiltoniana

   $$H_0 \;=\; \frac{p^2}{2m} \;+\; \frac{1}{2}\, m\, \omega^2\, x^2 \, , \tag{13.95}$$

   cujos níveis de energia são dados por

   $$E_n^{(0)} \;=\; \hbar\, \omega \left(n \,+\, \frac{1}{2}\right) \quad . \tag{13.96}$$

   Introduzindo agora a perturbação $V = x^3$, a hamiltoniana total

   $$\begin{aligned} H \;&=\; H_0 + \lambda\, V \\ &=\; \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}\, m\, \omega^2\, x^2 + \lambda\, x^3 \, , \end{aligned} \tag{13.97}$$

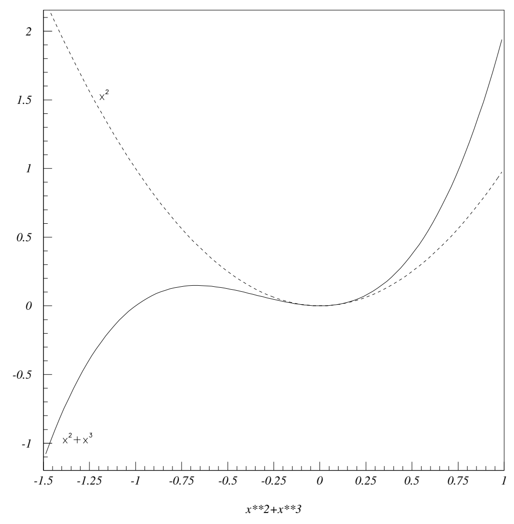

Figura 13.1: Esboço de um potencial do tipo x^2 (linha tracejada) e do tipo $x^2 + x^3$ (linha sólida).

tem espectro puramente contínuo para todo valor de $\lambda \neq 0$, como pode se ver a partir do gráfico do potencial $\frac{1}{2}\, m\, \omega^2\, x^2 + \lambda\, x^3$; vide figura 13.1. Portanto, mesmo para λ pequeno, não há soluções da equação de autovalores que sejam de quadrado integrável.[5]

2. Mesmo que as funções $|\varphi_n(\lambda)\rangle$ e $E_n(\lambda)$ $(n = 1, 2, \ldots)$ existam como soluções de (13.4), elas não são necessariamente diferenciáveis, e muito menos infinitamente diferenciáveis![6]

3. Mesmo que as funções $E_n(\lambda)$ e $|\varphi_n(\lambda)\rangle$ sejam infinitamente diferenciáveis nada garante que suas séries de Taylor sejam convergentes. Isso ocorre na série perturbativa do oscilador anarmônico

$$H_0 + \lambda\, x^4 \quad .$$

[5]Por que isto ocorre?

[6]Veja exemplo após o cálculo de $E_n^{(1)}$ abaixo: $H_0 = \frac{1}{2}\, m\, \omega^2\, x^2$ e $V = \cosh x^4$.

4. Finalmente mesmo que as funções $E_n(\lambda)$ e $|\varphi_n(\lambda)\rangle$ estejam bem definidas (existam!), sejam infinitamente diferenciáveis e suas séries de Taylor sejam convergentes não há nenhuma garantia de que elas convirjam para $E_n(\lambda)$ e $|\varphi_n(\lambda)\rangle$!

Exemplo: A função $f(\lambda) = \mathrm{e}^{-\frac{1}{\lambda^2}}$ satisfaz $f(0) = f'(0) = \cdots = f^{(n)}(0) = 0$ para todo n. Portanto a série de Taylor

$$f(0) + f'(0)\,\lambda + \cdots + \frac{f^{(n)}(0)}{n!}\,\lambda^n + \cdots \quad = \quad 0$$

é trivialmente convergente para 0 ($\neq f(\lambda)$!!!) se $\lambda \neq 0$.

As possibilidades aventadas em (1–4) são reais em muitas circunstâncias de relevância física. Apesar disso, teoria de perturbação é uma técnica poderosa para obtenção de resultados aproximados e, "last but not least", inestimável guia no entendimento qualitativo de fenômenos quânticos: é comum obter-se excelente concordância com os dados experimentais, baseando-se em cálculos em primeira ordem em teoria de perturbação em situações onde se sabe que a série perturbativa é divergente!