

Independentes do Tempo

Em muitos casos (quase todos!) resolver a equação de Schrödinger analiticamente é impossível (ou muito difícil). Porém, partindo de uma situação simplificada onde conhecemos a solução (ex partícula livre), é possível obter uma aproximação à solução tanto para os autovalores como para os estados (funções de onda). Para isso dividimos o hamiltoniano em uma parte não-perturbada (H^0) cuja solução é conhecida, e uma perturbação, V .

Partindo da equação de Schrödinger para o sistema não-perturbado

$$H^0 |\psi_n^0\rangle = E_n^0 |\psi_n^0\rangle$$

a base $\{|\psi_n^0\rangle\}$ ortogonal de autoestados de H^0 satisfaz

$$\langle \psi_n^0 | \psi_m^0 \rangle = \delta_{nm}$$

Novamente, aqui H^0 é o hamiltoniano do sistema cujos autovalores e autoestados, E_n^0 e $|\psi_n^0\rangle$ conhecemos exatamente. Ex partícula livre, oscilador harmônico simples, potencial de Coulomb (1 elétron), etc...

Mas o hamiltoniano total agora é

(2)

$$H = H^0 + V$$

onde V é a perturbação. A eq. de Schrödinger é agora

$$H |\psi_m\rangle = E_m |\psi_m\rangle$$

onde E_m e $|\psi_m\rangle$ são, respectivamente, os autovalores e autoestados de H (exatos).

Teoria de perturbações é aplicável quando V é "pequeno". Logo vamos ver o que queremos dizer com "pequeno" de forma mais rigorosa. Por enquanto, vamos assumir que existe, dentro de V , um parâmetro adimensional $\ll 1$. Para fazer a expansão nesse parâmetro mais explícita, vamos substituir

$$V \rightarrow \lambda V$$

onde $0 \leq \lambda \leq 1$.

Aqui λ será o parâmetro no qual faremos a expansão da perturbação até a potência desejada em λ .

O hamiltoniano é

(3)

$$H = H^0 + \lambda V$$

O próximo passo é expandir os autovalores e autoestados (ou autofunções de onda) de H em potências de λ :

$$E_m = E_m^0 + \lambda E_m^1 + \lambda^2 E_m^2 + \dots$$

$$e \quad |\psi_m\rangle = |\psi_m^0\rangle + \lambda |\psi_m^1\rangle + \lambda^2 |\psi_m^2\rangle + \dots$$

Nas expressões acima, temos que E_m^1 é a primeira correção (a correção a ordem λ) na energia E_m , enquanto que $|\psi_m^1\rangle$ é a primeira correção ao autoestado.

Do mesmo jeito, E_m^2 é a segunda correção (correção a ordem λ^2) no valor de energia, etc.

Vemos que para $\lambda \rightarrow 0$ $E_m \rightarrow E_m^0$ e que $|\psi_m\rangle \rightarrow |\psi_m^0\rangle$

De aqui a pouco, tomamos o limite $\lambda \rightarrow 1$, então

teremos

$$\begin{cases} E_m = E_m^0 + E_m^1 + E_m^2 + \dots \\ |\psi_m\rangle = |\psi_m^0\rangle + |\psi_m^1\rangle + |\psi_m^2\rangle + \dots \end{cases}$$

Vamos ver quais as condições para que só um pouco termos da expansão possam ser suficientes para obter uma boa aproximação ao resultado exato.

(Nota: A expansão em λ , tanto para E_m como para $|\psi_m\rangle$ ou $\psi_m(\vec{x})$, assume implicitamente que eles são funções analíticas em λ perto de $\lambda=0$. Vamos ver num exemplo o que isto quer dizer fisicamente).

Substituindo as expansões em λ para E_m e para $|\psi_m\rangle$ na equação de Schrödinger, temos

$$H|\psi_m\rangle = E_m|\psi_m\rangle$$

$$(H^0 + \lambda V)(|\psi_m^0\rangle + \lambda|\psi_m^1\rangle + \lambda^2|\psi_m^2\rangle + \dots)$$

$$= (E_m^0 + \lambda E_m^1 + \lambda^2 E_m^2 + \dots)(|\psi_m^0\rangle + \lambda|\psi_m^1\rangle + \lambda^2|\psi_m^2\rangle + \dots)$$

Igualando os potências de λ em ambos lados temos

$$H^0|\psi_m^0\rangle + \lambda(H^0|\psi_m^1\rangle + V|\psi_m^0\rangle) + \lambda^2(H^0|\psi_m^2\rangle + V|\psi_m^1\rangle)$$

+ ...

$$= E_m^0|\psi_m^0\rangle + \lambda(E_m^0|\psi_m^1\rangle + E_m^1|\psi_m^0\rangle) + \lambda^2(E_m^0|\psi_m^2\rangle +$$

$$+ \lambda^2(E_m^0|\psi_m^2\rangle + E_m^1|\psi_m^1\rangle + E_m^2|\psi_m^0\rangle) + \dots$$

onde os ... correspondem a potências de λ 3 ou maiores.

Igualando ordem por ordem em potências de λ , temos:

$$\lambda^0: \boxed{H^0 |\psi_m^0\rangle = E_m^0 |\psi_m^0\rangle}$$

(Ep. de Schrödinger do sistema não-pert.)

$$\lambda^1: \boxed{H^0 |\psi_m^1\rangle + V |\psi_m^0\rangle = E_m^0 |\psi_m^1\rangle + E_m^1 |\psi_m^0\rangle}$$

$$\lambda^2: \boxed{H^0 |\psi_m^2\rangle + V |\psi_m^1\rangle = E_m^0 |\psi_m^2\rangle + E_m^1 |\psi_m^1\rangle + E_m^2 |\psi_m^0\rangle}$$

Etc. para ordens maiores que 2.

A partir destas equações (que por sinal NÃO dependem de λ !) vamos determinar $E_m^1, |\psi_m^1\rangle$ e todas as outras correções.

Primeira Ordem em Teoria de Perturbações: (6)

A primeira correção advindo da perturbação V vem da equação de ordem 1:

$$H^0 |\psi_m^1\rangle + V |\psi_m^0\rangle = E_m^0 |\psi_m^1\rangle + E_m^1 |\psi_m^0\rangle$$

Multiplicando os dois lados da equação por $\langle \psi_m^0 |$

$$\langle \psi_m^0 | H^0 | \psi_m^1 \rangle + \langle \psi_m^0 | V | \psi_m^0 \rangle = E_m^0 \langle \psi_m^0 | \psi_m^1 \rangle + E_m^1 \langle \psi_m^0 | \psi_m^0 \rangle$$

= = = 1

MAS $\langle \psi_m^0 | H^0 = \langle \psi_m^0 | E_m^0$

$$\Rightarrow \langle \psi_m^0 | H^0 | \psi_m^1 \rangle = E_m^0 \langle \psi_m^0 | \psi_m^1 \rangle \Rightarrow 0 \quad \text{!} \quad \text{= Cancelam}$$

\Rightarrow Só sobra um termo de cada lado

$$\langle \psi_m^0 | V | \psi_m^0 \rangle = E_m^1$$

$$\Rightarrow \boxed{E_m^1 = \langle \psi_m^0 | V | \psi_m^0 \rangle}$$

A primeira correção dos autovalores da energia é dada pelo valor esperado da perturbação

nos estados não perturbados ! ! ! !

Para obter a primeira correção (ou correção) (7)
de primeira ordem em teoria de perturbações)
para os estados, i.e. $|Y'_m\rangle$, resolvemos
a equação a ordem 1' da seguinte forma:

$$(H^0 - E_m^0) |Y'_m\rangle = -(V - E_m^1) |Y_m^0\rangle$$

Dado que conhecemos a base ortonormal $\{|Y_m^0\rangle\}$
os correções E_m^1 e o operador perturbação V ,
essa é uma equação para $|Y'_m\rangle$ (ou uma
equação diferencial para $Y'_m(x)$). Mas sabemos
que qualquer estado pode ser expressado como
uma combinação linear dos autoestados $|Y_m^0\rangle$.
Isto porque eles formam uma base ortonormal.
Então podemos escrever

$$|Y'_m\rangle = \sum_n C_m^{(n)} |Y_n^0\rangle$$

onde os $C_m^{(n)}$ são os coeficientes da expansão
de $|Y'_m\rangle$ (um vetor qualquer no espaço de
Hilbert) na base $\{|Y_n^0\rangle\}$.

Porém, o termo com $m = m$ NÃO
vai contribuir. Porque?

(8)

Porque na equação para o $|Y_m^{\uparrow}\rangle$, de lado esquerdo temos

$$(H^0 - E_m^0) |Y_m^{\uparrow}\rangle$$

então qualquer termo de expansão proporcional a $|Y_m^0\rangle$ (i.e. $m = m$) satisfaz

$$(H^0 - E_m^0) |Y_m^0\rangle = 0$$

\Rightarrow não contribui à equação para $|Y_m^{\uparrow}\rangle$.
Então teremos que a expansão de $|Y_m^{\uparrow}\rangle$
na base $\{|Y_m^0\rangle\}$ de autoestados de H^0 é
de fato:

$$|Y_m^{\uparrow}\rangle = \sum_{m \neq m} C_{m,m}^{(m)} |Y_m^0\rangle$$

Agora precisamos determinar os $C_{m,m}^{(m)}$.

Usando a expansão de $|\psi_m^1\rangle$ em

9

$$(H^0 - E_m^0) |\psi_m^1\rangle = - (V - E_m^1) |\psi_m^0\rangle$$

$$\Rightarrow (H^0 - E_m^0) \sum_{m \neq m} C_m^{(m)} |\psi_m^0\rangle = - (V - E_m^1) |\psi_m^0\rangle$$

$$\Rightarrow \sum_{m \neq m} (E_m^0 - E_m^0) C_m^{(m)} |\psi_m^0\rangle = - (V - E_m^1) |\psi_m^0\rangle$$

Se agora multiplicamos ambos lados por $\langle \psi_l^0 |$:

$$(E_l^0 - E_m^0) C_l^{(m)} = - \langle \psi_l^0 | V | \psi_m^0 \rangle + E_m^1 \langle \psi_l^0 | \psi_m^0 \rangle$$

Se $l=m$, o lado esquerdo é zero e obtemos de novo a expressão para E_m^1 .

MAS, se $l \neq m$, então o segundo termo do lado direito é zero ($\langle \psi_l^0 | \psi_m^0 \rangle = \delta_{lm} = 0$) e obtemos

$$C_l^{(m)} = \frac{\langle \psi_l^0 | V | \psi_m^0 \rangle}{E_m^0 - E_l^0}$$

para $l \neq m$

Portanto, obtemos

(10)

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

Os coeficientes estão bem definidos desde que $m \neq n$.
Uma exceção importante é quando existe degenerescência.
Neste caso mesmo que $m \neq n$, é possível ter $E_m^0 = E_n^0$. Para estes casos, devemos desenvolver uma técnica um pouco diferente.

Validade da aproximação:

Se denotarmos os elementos de matriz da perturbação V nos estados NÃO-perturbados como

$$V_{mn} \equiv \langle \psi_m^0 | V | \psi_n^0 \rangle, \text{ podemos escrever}$$

$$|\psi_m^1\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{V_{mn}}{E_m^0 - E_n^0} |\psi_n^0\rangle$$

Portanto, vemos que a condição para que a expansão perturbativa convirja é que

$$V_{mm} \ll |E_m^0 - E_m^0|$$

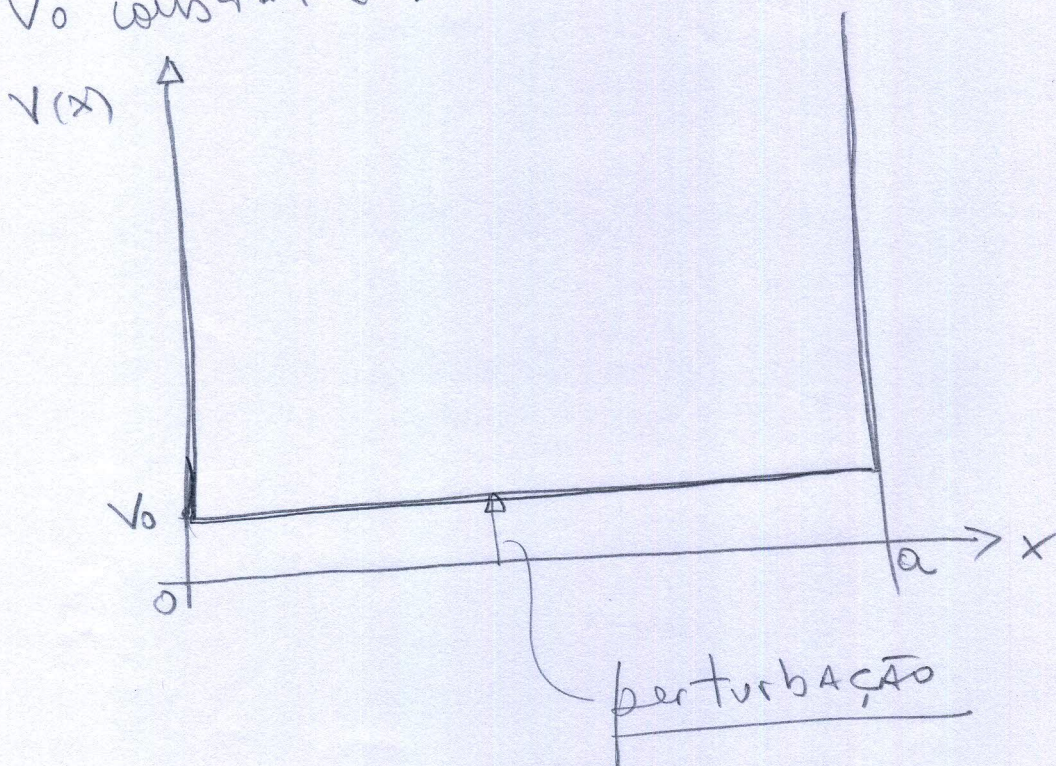
I.e. os elementos de matriz da perturbação devem ser

Exemplo:

Vamos considerar um potencial infinito numa dimensão. O hamiltoniano para $0 \leq x \leq a$ é o de partícula livre ($V=0$). MAS agora vamos incluir um potencial $V \neq 0$ de duas formas:

a) $V = V_0$ constante > 0

=>



Queremos obter as correções das energias $E_m = E_m^0 + E_m^1$, em primeira ordem em teoria de perturbações.

12

As autofunções do poço infinito são (Ver FQ, MQI)

$$\psi_m^0(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{m\pi}{a}x\right)$$

Sabemos que as primeiras correções às energias são dadas pela expressão

$$E_m^1 = \langle \psi_m^0 | V | \psi_m^0 \rangle = \int_0^a \psi_m^{0*}(x) V_0 \psi_m^0(x) dx$$

$$\Rightarrow E_m^1 = V_0 \int_0^a \psi_m^{0*}(x) \psi_m^0(x) dx = V_0$$

$$\Rightarrow \boxed{E_m = E_m^0 + V_0 + \dots}$$

De fato, $E_m = E_m^0 + V_0$ é o resultado exato!!

O que é óbvio nesse caso. Portanto as correções de ordens superiores devem ser zero.

Esse é sempre o caso quando a perturbação é uma constante.

$$\Rightarrow E_m^1 = \frac{V_0}{2} \quad \checkmark$$

$$\Rightarrow E_m = E_m^0 + \frac{V_0}{2} + \dots$$

onde agora esta é a solução a primeira ordem e os ordens superiores não são zero!

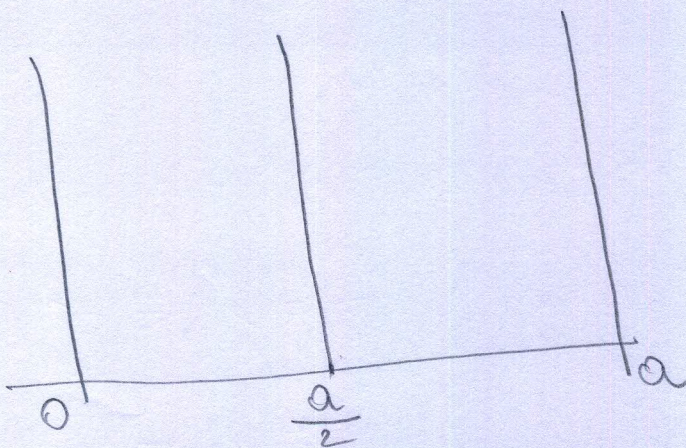
Exemplo 2

Novamente, começando com um poço infinito, adicionamos agora a perturbação

$$V'(x) = -\alpha \delta(x - a/2)$$

onde α é uma constante arbitrária.

A seja temos uma função delta no meio do poço:



(← assumindo $\alpha > 0$)

Para obter as correções às energias a primeira ordem, E_m^1 , necessitamos calcular

(15)

$$E_m^1 = \langle \psi_m^0 | V(x) | \psi_m^0 \rangle$$

$$= \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{m\pi}{a}x\right) \left(\alpha \delta\left(x - \frac{a}{2}\right) \right) \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{m\pi}{a}x\right) dx$$

$$= \frac{2\alpha}{a} \int_0^a \sin^2\left(\frac{m\pi}{a}x\right) \delta\left(x - \frac{a}{2}\right) dx$$

$$E_m^1 = \frac{2\alpha}{a} \sin^2\left(\frac{m\pi}{2}\right) = \begin{cases} 0 & \text{para } m \text{ par} \\ \frac{2\alpha}{a} & \text{para } m \text{ ímpar} \end{cases}$$

Se agora quisermos achar as primeiras correções às funções de onda, os $\psi_m^1(x)$, devemos usar que

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

Por exemplo, se a gente quer calcular a primeira correção afetando a função de onda para $m=1$ (o estado fundamental do poço de potencial) temos

$$\psi_1^1(x) = \sum_{m \neq 1} \frac{\langle \psi_m^0 | V | \psi_1^0 \rangle}{E_1^0 - E_m^0} \psi_m^0(x)$$

Lembrando que as energias do problema NÃO perturbado são dadas por:

$$E_m^0 = \frac{m^2 \pi^2 \hbar^2}{2m_p a^2}$$

(m_p : massa da partícula)

Temos que

$$E_1^0 - E_m^0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_p a^2} (1 - m^2)$$

Por outra parte, o numerador é

$$\langle \psi_m^0 | V | \psi_1^0 \rangle = \alpha \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{m\pi}{a} x\right) \delta\left(x - \frac{a}{2}\right) \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi}{a} x\right) dx$$

$$= \alpha \frac{2}{a} \sin\left(\frac{m\pi}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi}{2}\right)$$

$$\Rightarrow \langle \Psi_m^0 | V | \Psi_1^0 \rangle = \frac{2\alpha}{a} \operatorname{Sen}\left(\frac{m\pi}{2}\right)$$

O qual é zero para m par.

Então, os primeiros termos da correção da função de onda

$$\Psi_1^1(x) = \frac{2m_p a^2}{\pi^2 \hbar^2} \frac{2\alpha}{a} \left\{ \begin{array}{l} \overset{\operatorname{Sen}\left(\frac{3}{2}\pi\right)}{\frac{(-1)}{1-9}} \Psi_3^0(x) + \overset{\operatorname{Sen}\left(\frac{5}{2}\pi\right)}{\frac{+(4)}{1-25}} \Psi_5^0(x) \\ + \frac{(-1)}{1-49} \Psi_7^0(x) + \dots \end{array} \right\}$$

ou

$$\Psi_1^1(x) = \frac{4m_p a}{\pi^2 \hbar^2} \alpha \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{8} \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{Sen}\left(\frac{3\pi}{a}x\right) - \frac{1}{24} \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{Sen}\left(\frac{5\pi}{a}x\right) \\ + \frac{1}{48} \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{Sen}\left(\frac{7\pi}{a}x\right) + \dots \end{array} \right\}$$

$$\Psi_1^1(x) = \frac{4m_p \alpha}{2\pi^2 \hbar^2} \sqrt{2a} \left\{ \begin{array}{l} \operatorname{Sen}\left(\frac{3\pi}{a}x\right) - \frac{1}{3} \operatorname{Sen}\left(\frac{5\pi}{a}x\right) + \frac{1}{6} \operatorname{Sen}\left(\frac{7\pi}{a}x\right) \\ + \dots \end{array} \right\}$$

Vemos que nesse caso a soma tem uma
leve tendência a convergir (o próximo denominador
é $\frac{1}{10}$ etc.).

MAS, a correta correção em Primeira ordem
em teoria de perturbações para $\psi_1(x)$ é a soma
inteira.