

Teoria de Perturbações Indep. do Tempo

(1)

Segunda Ordem

Aula 2

Voltando a escrever a expansão da equação de Schrödinger a ordem λ^2 :

$$H^0 |\psi_m^2\rangle + V |\psi_m^1\rangle = E_m^0 |\psi_m^2\rangle + E_m^1 |\psi_m^1\rangle + E_m^2 |\psi_m^0\rangle$$

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

$$\langle \psi_m^0 | H^0 |\psi_m^2\rangle + \langle \psi_m^0 | V |\psi_m^1\rangle$$

$$= E_m^0 \langle \psi_m^0 | \psi_m^2\rangle + E_m^1 \langle \psi_m^0 | \psi_m^1\rangle + E_m^2$$

Os termos = cancelam dado que

$$\langle \psi_m^0 | H^0 | \psi_m^2\rangle = E_m^0 \langle \psi_m^0 | \psi_m^2\rangle$$

O termo 0 do lado direito é

$$\langle \psi_m^0 | \psi_m^1\rangle = \sum_{m \neq m} C_m^{(m)} \langle \psi_m^0 | \psi_m^0\rangle = 0$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\sum_{m \neq m}}$

é zero.

Portanto concluímos que

(2)

$$\langle \psi_m^0 | V | \psi_m^1 \rangle = E_m^2$$

⇒ A correção de segunda ordem na energia é

$$E_m^2 = \langle \psi_m^0 | V | \psi_m^1 \rangle$$

$$= \sum_{m \neq m} C_m^{(m)} \langle \psi_m^0 | V | \psi_m^0 \rangle$$

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

$$\Rightarrow E_m^2 = \sum_{m \neq m} \frac{|\langle \psi_m^0 | V | \psi_m^0 \rangle|^2}{E_m^0 - E_m^0}$$

ou

$$E_m^2 = \sum_{m \neq m} \frac{|V_{mm}|^2}{E_m^0 - E_m^0}$$

Se $E_m^0 < E_m^0 \quad \forall m \Rightarrow \underline{\underline{E_m^2 \text{ negativo}}}$

Vamos fazer, a diferença do caso da correção (3) na primeira ordem, E_m^1 , a correção na energia na segunda ordem refer que existam elementos NÃO diagonais na matriz V_{mm} .

Esses elementos não-diagonais de perturbação misturam diferentes estados não-perturbados.

Em geral, podemos continuar com as correções de ordem superior para obter que na ordem k em teoria de perturbações ($\mathcal{O}(\lambda^k)$) a correção às energias é dada por

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

onde $|\psi_m^k\rangle$ é a k -ésima correção ao estado $|\psi_m^0\rangle$

$$|\psi_m^k\rangle = |\psi_m^0\rangle + \lambda |\psi_m^1\rangle + \dots + \lambda^k |\psi_m^k\rangle$$

Em geral, não vamos precisar a correção ao estado além da primeira ordem.

Exemplo: Sistema de Dois Níveis

(4)

Vamos considerar um sistema com dois estados (NÃO perturbados) $|\psi_1^0\rangle$ e $|\psi_2^0\rangle$ com autovalores E_1^0 e E_2^0 , respectivamente.

Então temos

$$H^0 = \begin{pmatrix} E_1^0 & 0 \\ 0 & E_2^0 \end{pmatrix}$$

na base $\begin{pmatrix} \psi_1^0 \\ \psi_2^0 \end{pmatrix}$.

Se agora introduzirmos a perturbação

$$\lambda V = \begin{pmatrix} 0 & \lambda V_{12} \\ \lambda V_{21} & 0 \end{pmatrix}$$

com λ um parâmetro real satisfazendo $0 \leq \lambda \leq 1$,
agora temos

$$H = H^0 + \lambda V = \begin{pmatrix} E_1^0 & \lambda V_{12} \\ \lambda V_{21} & E_2^0 \end{pmatrix}$$

é o hamiltoniano.

Dado que H é hermitiano deve se satisfazer (5)
que

$$V_{21}^* = V_{12}$$

Em particular, se a perturbação é real temos

$$V_{21} = V_{12}$$

Esse problema pode ser resolvido exatamente.
Só precisamos diagonalizar H . O resultado
para os energias exatas é

$$E_{1,2} = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} \pm \sqrt{\frac{(E_1^0 - E_2^0)^2}{4} + \lambda^2 |V_{12}|^2}$$

Se agora considerarmos que a perturbação satisfaz

$$\lambda |V_{12}| \ll |E_1^0 - E_2^0|$$

podemos expandir esse resultado:

$$E_{1,2} = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} \pm \frac{(E_1^0 - E_2^0)}{2} \sqrt{1 + \frac{4\lambda^2 |V_{12}|^2}{(E_1^0 - E_2^0)^2}}$$

$$E_{1,2} \approx \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} \pm \frac{(E_1^0 - E_2^0)}{2} \left(1 + \frac{4\lambda^2 |V_{12}|^2}{2(E_1^0 - E_2^0)^2} + \dots \right) \quad (5)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} E_1 \approx E_1^0 + \frac{\lambda^2 |V_{12}|^2}{E_1^0 - E_2^0} + \dots \\ E_2 \approx E_2^0 - \frac{\lambda^2 |V_{12}|^2}{E_1^0 - E_2^0} + \dots \end{cases}$$

Então, obtemos a energia corrigida até $\mathcal{O}(\lambda^2)$ em teoria de perturbações!

Comentários

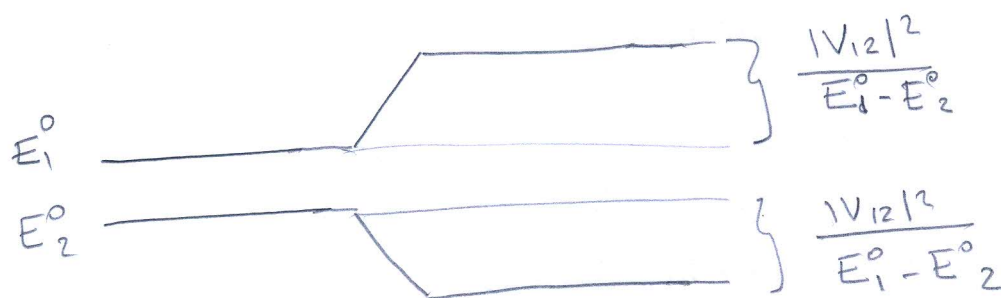
1. A correção a $\mathcal{O}(\lambda)$ é zero!

$$\begin{aligned} E_1^1 &= \langle \psi_1^0 | V | \psi_1^0 \rangle = V_{11} = 0! \\ E_2^1 &= \langle \psi_2^0 | V | \psi_2^0 \rangle = V_{22} = 0! \end{aligned} \quad \checkmark$$

2. A correção de segunda ordem para o autovalor menor é sempre negativa.

(6)

Em particular, em perturbações desse tipo (de "mistura" de autoestados) com V fora da diagonal, os autovalores "se repelem" pelo mesmo valor:



3. A teoria de perturbações é aplicável (válida) quando

$$|V_{12}|^2 \ll |E_1^0 - E_2^0|$$

\Rightarrow quando a perturbação é muito menor que a distância entre os autovalores não-perturbados.

Teoria de Perturbações: (Caso Degenerado)

Na presença de estados não perturbados degenerados, eg. $E_m^0 = E_m^0$, a condição para a validade da expansão perturbativa,

$$\frac{V_{mm}}{|E_m^0 - E_m^0|} \ll 1$$

é violada. Formalmente, o que ocorre é que a expansão em λ

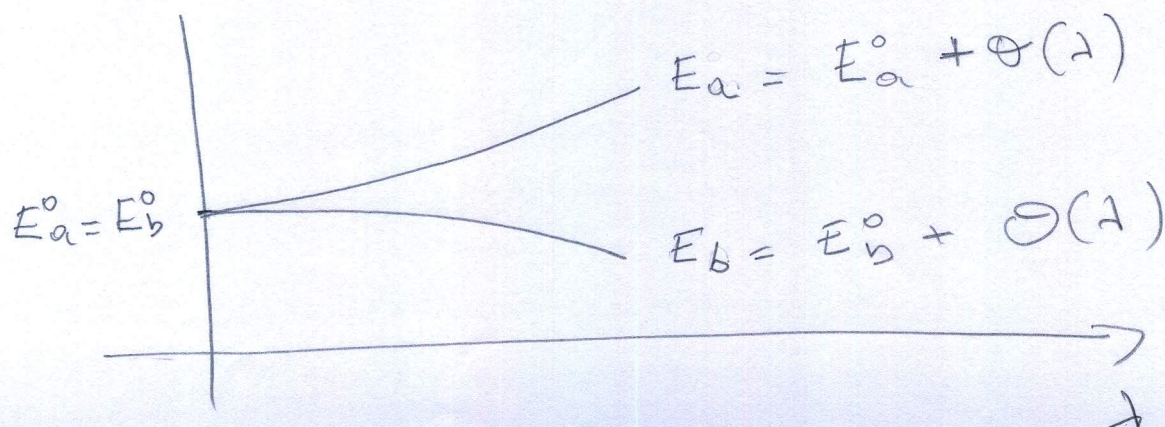
$$|\psi_m\rangle = |\psi_m^0\rangle + \lambda |\psi_m^1\rangle + \lambda^2 |\psi_m^2\rangle + \dots$$

ou

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

deixa de ser analítica em λ perto de $\lambda=0$.

Se a perturbação quebra a degenerescência, por exemplo entre dois estados, esperamos que as energias se comportem com λ como



O problema é no limite $\lambda \rightarrow 0$ achar a combinação linear dos autoestados degenerados $|\psi_a^0\rangle$ e $|\psi_b^0\rangle$ que "de certo". (8)

Para entender melhor o problema (e a solução) voltamos à expressão para a primeira correção ao estado m :

$$|\psi_m^1\rangle = \sum_{m' \neq m} \frac{V_{mm'}}{E_m^0 - E_{m'}^0} |\psi_{m'}^0\rangle$$

Multiplicando por $\langle \psi_l^0 |$ obtemos ($l \neq m$)

$$\langle \psi_l^0 | \psi_m^1 \rangle = \frac{V_{lm}}{E_m^0 - E_l^0}, \quad l \neq m$$

$$\text{ou } V_{lm} = (E_m^0 - E_l^0) \langle \psi_l^0 | \psi_m^1 \rangle \quad \text{onde } l \neq m$$

O problema da degenerescência aparece quando $E_m^0 = E_l^0$, mesmo sendo $l \neq m$.

Para resolver o problema, temos que achar os estados não-perturbados "certos" dentro do subespaço de degenerescência.

Se, por exemplo, o subespaço de degenerescência tem dimensão 2, i.e. $E_a^0 = E_b^0$, precisamos achar a combinação linear dos autoestados $|Y_a^0\rangle$ e $|Y_b^0\rangle$ que permite a expansão perturbativa:

$$\alpha |Y_a^0\rangle + \beta |Y_b^0\rangle$$

Os autoestados "certos" são os dois estados ortogonais que definem uma base (ou subespaço) onde a perturbação é diagonal, ou seja

$$V_{ab} = 0 \quad \text{para } a \neq b$$

Então
$$V_{ab} = (E_a^0 - E_b^0) \langle Y_a^0 | Y_b^0 \rangle$$

não apresenta problemas. Achar a base é, nesse caso equivalente a diagonalizar V_{ab} .

Os autovalores dão os correções em primeira ordem às energias e os autovetores são os estados não perturbados "certos" para usar na expansão perturbativa.

Para ser mais precisos, vamos resolver o problema de dois autoestados não-perturbados degenerados: (10)

$$\left. \begin{aligned} H^0 | \psi_a^0 \rangle &= E_a^0 | \psi_a^0 \rangle \\ H^0 | \psi_b^0 \rangle &= E_b^0 | \psi_b^0 \rangle \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{mas } a \neq b, \text{ ou seja} \\ &\langle \psi_a^0 | \psi_b^0 \rangle = 0 \end{aligned}$$

Sabemos que a combinação linear

$$| \psi^0 \rangle = \alpha | \psi_a^0 \rangle + \beta | \psi_b^0 \rangle$$

é ainda auto-estado de H^0 com autovalor E^0 .

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

a eq. de Schrödinger expandida em λ é

$$H | \psi \rangle = E | \psi \rangle$$

$$(H^0 + \lambda V) (| \psi^0 \rangle + \lambda | \psi^1 \rangle + \dots) = (E^0 + \lambda E^1 + \dots) (| \psi^0 \rangle + \lambda | \psi^1 \rangle + \dots)$$

$$\Rightarrow H^0 | \psi^0 \rangle + \lambda (V | \psi^0 \rangle + H^0 | \psi^1 \rangle) + \dots$$

$$= E^0 | \psi^0 \rangle + \lambda (E^1 | \psi^0 \rangle + E^0 | \psi^1 \rangle) + \dots$$

Mais uma vez, a Eq. de Schröd. não putar-
bada é $H^0|\psi^0\rangle = E^0|\psi^0\rangle$ (11)

\Rightarrow NA ordem λ^1 termos:

$$[H^0|\psi^1\rangle + V|\psi^0\rangle = E^0|\psi^1\rangle + E^1|\psi^0\rangle] (*)$$

Multiplicando por $\langle\psi_a^0|$ (por exemplo) obtemos:

$$\begin{aligned}\langle\psi_a^0|H^0|\psi^1\rangle + \langle\psi_a^0|V|\psi^0\rangle \\ = E^0\langle\psi_a^0|\psi^1\rangle + E^1\langle\psi_a^0|\psi^0\rangle\end{aligned}$$

Mos $\langle\psi_a^0|H^0 = \langle\psi_a^0|E^0 \Rightarrow$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{primeiros termos de} \\ \text{cada lado cancelam} \end{array} \right.$

$$\Rightarrow \boxed{\langle\psi_a^0|V|\psi^0\rangle = E^1\langle\psi_a^0|\psi^0\rangle}$$

Escrever $|\psi^0\rangle$ como combinação linear de $|\psi_a^0\rangle$
e $|\psi_b^0\rangle$:

$$\langle\psi_a^0|\psi^0\rangle = \alpha\langle\psi_a^0|V|\psi_a^0\rangle + \beta\langle\psi_a^0|V|\psi_b^0\rangle$$

$$= E^1 \alpha \underbrace{\langle\psi_a^0|\psi_a^0\rangle}_{=1} + E^1 \beta \underbrace{\langle\psi_a^0|\psi_b^0\rangle}_{=0}$$

$$\Rightarrow \boxed{\alpha V_{aa} + \beta V_{ab} = E^1 \alpha}$$

(12)

Se agora multiplicamos (*) por $\langle Y_b |$, obtemos

$$\boxed{\alpha V_{ba} + \beta V_{bb} = E^1 \beta}$$

Então obtemos uma equação para E^1 , a correção a ordem 1 para a energia dos 2 estados degenerados:

$$\boxed{\begin{pmatrix} V_{aa} & V_{ab} \\ V_{ba} & V_{bb} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = E^1 \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}}$$

Como vimos anteriormente, precisamos achar os autovalores não-perturbados (2) que diagonalizam

V_{ij} . MAS a equação acima é uma eq. de autovalores com autovalor E^1 .

Então E^1 são as soluções a esse problema de autovalores/autovalores

$$\det \begin{pmatrix} V_{aa} - E^1 & V_{ab} \\ V_{ba} & V_{bb} - E^1 \end{pmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow (V_{aa} - E^1)(V_{bb} - E^1) - |V_{ab}|^2 = 0$$

\Rightarrow Resolver para E^1

$$(E^1)^2 - E^1(V_{aa} + V_{bb}) + V_{aa}V_{bb} - |V_{ab}|^2 = 0$$

$$\Rightarrow E_{\pm}^1 = \frac{(V_{aa} + V_{bb})}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(V_{aa} + V_{bb})^2 - 4V_{aa}V_{bb} + 4|V_{ab}|^2}$$

$$\text{ou } E_{\pm}^1 = \frac{(V_{aa} + V_{bb})}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(V_{aa} - V_{bb})^2 + 4|V_{ab}|^2}$$

\Rightarrow As duas soluções correspondem às duas correções das energias E^0 correspondentes às 2 combinações ortogonais de $|1a^0\rangle$ e $|1b^0\rangle$.

\Rightarrow E_{\pm}^1 são os autovalores de V_{ij}

Os autovetores de V_{ij} (são a combinação $\alpha|1a^0\rangle + \beta|1b^0\rangle$ no subespaço degenerado que permitirá a expansão em teoria de perturbações

$$\begin{pmatrix} V_{aa} & V_{ab} \\ V_{ba} & V_{bb} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \beta_+ \end{pmatrix} = E_+^1 \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \beta_+ \end{pmatrix}$$

(14)

$$\left. \begin{aligned} \alpha_+ V_{aa} + \beta_+ V_{ab} &= E_+^1 \alpha_+ \\ \alpha_+ V_{ba} + \beta_+ V_{bb} &= E_+^1 \beta_+ \end{aligned} \right\} \text{Resolver para } \boxed{\alpha_+, \beta_+}$$

(Lembrando de normalização arbitrária)

O mesmo pode ser feito para $E_-^1 \Rightarrow \alpha_-, \beta_-$

\Rightarrow os estados não-perturbados "bons", que devem ser usados para a expansão em teoria de perturbações são:

$$\left\{ \begin{aligned} |T_+^0\rangle &= \alpha_+ |T_a^0\rangle + \beta_+ |T_b^0\rangle \\ |T_-^0\rangle &= \alpha_- |T_a^0\rangle + \beta_- |T_b^0\rangle \end{aligned} \right.$$

os quais devem formar uma base ortogonal no subespaço degenerado $\{|T_a^0\rangle, |T_b^0\rangle\}$.

I.e. $\langle T_+^0 | T_-^0 \rangle = 0$; etc.

Esse método resulta nas primeiras
correções para as equações, assim como
o autoestado não-perturbado "bom" a serem
utilizados em caso de querer obter ordens maiores.