

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

$$H = H_0 + \lambda V , \quad (13.1)$$

onde os autovalores e autovetores de H_0 são conhecidos

$$H_0 |\psi_n\rangle = \varepsilon_n |\psi_n\rangle \quad , \quad n = 1, 2, 3, \dots . \quad (13.2)$$

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

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

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

$$H|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle \quad (13.4)$$

e para tanto vamos, pragmaticamente, escrevê-los como

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E_n^{(k)}, \quad (13.5)$$

$$|\varphi_n\rangle = |\varphi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\varphi_n^{(1)}\rangle + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k |\varphi_n^{(k)}\rangle, \quad (13.6)$$

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 $|\varphi_n^{(k)}\rangle$, $k = 0, 1, 2, \dots$. 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

$$|\varphi_n\rangle \cong |\varphi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\varphi_n^{(1)}\rangle + \dots + \lambda^N |\varphi_n^{(N)}\rangle, \quad (13.7)$$

$$E_n \cong E_n^{(0)} + \dots + \lambda^N E_n^{(N)}. \quad (13.8)$$

Estas aproximações diferem do resultado exato do problema por

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

$$E_n - \sum_{k=0}^N \lambda^k E_n^{(k)} = \mathcal{O}(\lambda^{N+1}). \quad (13.10)$$

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

$$(H_0 - E_n)|\varphi_n\rangle = -\lambda V|\varphi_n\rangle, \quad (13.11)$$

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

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

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

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

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

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

bem como para ordem λ^2

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

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

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

Note que (13.13) é uma equação vetorial com duas $E_n^{(0)}$ e $|\varphi_n^{(0)}\rangle$, 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 $|\varphi_n^{(k)}\rangle$ utilizando as soluções obtidas para as ordens anteriores.

Tendo em vista que os $\{|\varphi_m^{(0)}\rangle\}$ 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 $|\varphi_n^{(k)}\rangle$ nesta base

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

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

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

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

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 $|\varphi_n^{(0)}\rangle$, isto conduz a

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

Todavia, devido ao operador H_0 ser hermitiano temos que

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

e portanto

$$E_n^{(1)} = \langle \varphi_n^{(0)} | V | \varphi_n^{(0)} \rangle. \quad (13.21)$$

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

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

ou seja,

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \varphi_m^{(0)} | \varphi_n^{(1)} \rangle = - \langle \varphi_m^{(0)} | V | \varphi_n^{(0)} \rangle, \quad (13.23)$$

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

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

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

$$\langle \varphi_n^{(0)} | \varphi_n \rangle = 1. \quad (13.25)$$

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

$$\langle \varphi_n^{(0)} + \lambda \varphi_n^{(1)} | \varphi_n^{(0)} + \lambda \varphi_n^{(1)} \rangle = 1 + (c_{nn}^{(1)} + c_{nn}^{(1)*}) \lambda + 0(\lambda^2). \quad (13.26)$$

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

$$E_n^{(1)} = \langle \varphi_n^{(0)} | V | \varphi_n^{(0)} \rangle, \quad (13.27)$$

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

e a solução aproximada toma a forma

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

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

Exemplo:

Consideremos um oscilador harmônico unidimensional cuja hamiltoniana é dada por

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

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

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

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

Analisemos este problema usando teoria de perturbação escolhendo

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

Os autovalores e autovetores de H_0 são conhecidos

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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 $|\varphi_n^{(0)}\rangle$ *i.e.* tomamos o produto escalar com $|\varphi_n^{(0)}\rangle$, obtendo

$$\langle \varphi_n^{(0)} | [H_0 - E_n^{(0)}] | \varphi_n^{(2)} \rangle - E_n^{(1)} \langle \varphi_n^{(0)} | \varphi_n^{(1)} \rangle - E_n^{(2)} = - \langle \varphi_n^{(0)} | V | \varphi_n^{(1)} \rangle. \quad (13.38)$$

Os dois primeiros termos desta última expressão são nulos¹ e portanto concluímos que

$$E_n^{(2)} = \langle \varphi_n^{(0)} | V | \varphi_n^{(1)} \rangle. \quad (13.39)$$

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

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \varphi_m^{(0)} | V | \varphi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (13.40)$$

¹Por que?

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

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

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

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

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

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

o que nos permite escrever que

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

e portanto

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

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

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

13.3.3 Caso Geral

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

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

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 $|\varphi_m^{(0)}\rangle$ ($m \neq n$), podemos obter $c_{nm}^{(k)} = \langle \varphi_m^{(0)} | \varphi_n^{(k)} \rangle$ desde que conheçamos $c_{nm}^{(\ell)}$ para $\ell < k$:

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

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 $\lambda \rightarrow 0$. 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

$$H = \begin{pmatrix} E_0 & \Delta \\ \Delta & E_0 \end{pmatrix}. \quad (13.49)$$

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

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

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

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

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

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

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 $\Delta \rightarrow 0$. De fato, neste limite temos que

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

Note que mesmo no limite de $\Delta \rightarrow 0$, *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 $\Delta \rightarrow 0$ 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 $|\varphi_n^{(0)}\rangle$.

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

$$(H_0 - E_n^{(0)}) |\varphi_n^{(0)}\rangle = 0, \quad (13.54)$$

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

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

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

$$(H_0 - \varepsilon_n) |\psi_n\rangle = 0, \quad (13.56)$$

$$(H_0 - \varepsilon_n) |\psi_{n+1}\rangle = 0, \quad (13.57)$$

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

$$|\varphi_n^{(0)}\rangle = \alpha_1 |\psi_n\rangle + \alpha_2 |\psi_{n+1}\rangle, \quad (13.58)$$

$$|\varphi_{n+1}^{(0)}\rangle = \beta_1 |\psi_n\rangle + \beta_2 |\psi_{n+1}\rangle,$$

aonde temos que $|\alpha_1|^2 + |\alpha_2|^2 = |\beta_1|^2 + |\beta_2|^2 = 1$ e também $\langle \varphi_n^{(0)} | \varphi_{n+1}^{(0)} \rangle = 0$. 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.

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

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

$$E_n^{(1)} \langle \psi_n | \varphi_n^{(0)} \rangle = \langle \psi_n | V | \varphi_n^{(0)} \rangle, \quad (13.60)$$

$$E_n^{(1)} \langle \psi_{n+1} | \varphi_n^{(0)} \rangle = \langle \psi_{n+1} | V | \varphi_n^{(0)} \rangle.$$

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

$$E_n^{(1)} \alpha_1 = v_{11} \alpha_1 + v_{12} \alpha_2, \quad (13.61)$$

$$E_n^{(1)} \alpha_2 = v_{21} \alpha_1 + v_{22} \alpha_2,$$

onde definimos os elementos de matriz

$$v_{11} = \langle \psi_n | V | \psi_n \rangle, \quad (13.62)$$

$$v_{12} = \langle \psi_n | V | \psi_{n+1} \rangle = v_{21}^*, \quad (13.63)$$

$$v_{22} = \langle \psi_{n+1} | V | \psi_{n+1} \rangle. \quad (13.64)$$

As equações (13.61) podem ser escritas na forma matricial

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

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

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

que admite em geral duas soluções²

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

com

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

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 $|\varphi_n^{(1)}\rangle$ é análoga ao que foi feito no caso não degenerado: $|\varphi_{n(n+1)}^{(1)}\rangle$ é obtido projetando (13.59) nas direções ortogonais a $|\varphi_n^{(0)}\rangle$ e $|\varphi_{n+1}^{(0)}\rangle$, *i.e.* tomando o produto escalar com $|\varphi_m^{(0)}\rangle$ 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 $\langle \varphi_n^{(0)} | V | \varphi_n^{(0)} \rangle = 0$

²Por que?

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

$$\varepsilon_n = \varepsilon_{n+1} = \cdots = \varepsilon_{n+N-1} = \varepsilon, \quad (13.69)$$

$$(H_0 - \varepsilon) |\psi_i\rangle = 0, \quad i = 1, \dots, N, \quad (13.70)$$

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = 0. \quad (13.71)$$

Isto é alcançado escrevendo

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

com

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

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

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

Os autovalores de H são dados por

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

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

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

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

$$H_0 = \frac{p_x^2}{2\mu} + \frac{p_y^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2(x^2 + y^2), \quad (13.77)$$

$$\lambda V = \mu\bar{\omega}^2 xy, \quad (13.78)$$

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

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

com $l, k = 0, 1, \dots$. Uma base “*natural*” das autofunções não perturbadas é

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

uma vez que H_0 descreve dois osciladores harmônicos desacoplados.

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

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

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

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

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

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 $\bar{\omega} \rightarrow 0$, temos que $\omega_{1(2)} \rightarrow \omega$, o que nos permite identificar que

$$\varphi_{10}(x, y) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varphi_{10}^{(0)}(x, y) + \varphi_{01}^{(0)}(x, y) \right), \quad (13.84)$$

$$\varphi_{01}(x, y) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varphi_{10}^{(0)}(x, y) - \varphi_{01}^{(0)}(x, y) \right). \quad (13.85)$$

Aplicamos 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

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

Os elementos de matriz necessários são dados por⁴

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

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

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

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

Substituindo estes resultados em (13.86) conduz a

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

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

$$E \simeq 2\hbar\omega \pm \frac{\hbar\bar{\omega}^2}{2\omega}. \quad (13.92)$$

⁴Mostre 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

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

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

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 λx^3 . Consideremos a hamiltoniana

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2, \quad (13.95)$$

cujos níveis de energia são dados por

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

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

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

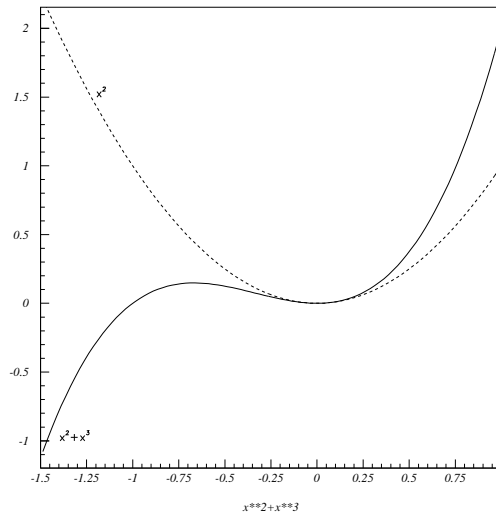


Figura 13.1: Esboço de um potencial do tipo x^2 (linha tracejada) e do tipo $x^2 + x^3$ (linha sólida).

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 $E_n(\lambda)$ ($n = 1, 2, \dots$) 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

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

⁵Por que isto ocorre?

⁶Veja 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 $f(\lambda) = e^{-\frac{1}{\lambda^2}}$ satisfaz $f(0) = f'(0) = \dots = f^{(n)}(0) = 0$ para todo n . Portanto a série de Taylor

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

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!