

Teoria de Perturbações

I. PERTURBAÇÕES

O número de Hamiltonianos de interesse para a mecânica quântica que podem ser diagonalizados exatamente é pequeno: poços retangulares, oscilador harmônico, átomo de hidrogênio, spin e algumas variantes. Nos outros casos, é necessário tratamento aproximado. As duas alternativas mais importantes são o método variacional, já discutido, e a teoria de perturbações, que discutiremos aqui.

O tratamento perturbativo somente é possível quando o Hamiltoniano pode ser dividido em uma parcela grande (H_0) e outra pequena (W), de forma que a primeira possa ser diagonalizada exatamente. Dizemos que W é a perturbação, e que H_0 é o termo não perturbado.

Numa primeira descrição, pode-se dizer que a segunda parcela ser pequena significa que a contribuição dela para uma energia tem de ser muito menor do que a separação entre aquela energia e as energias mais próximas no espectro do Hamiltoniano. Mais adiante encontraremos uma especificação mais precisa. Começamos, portanto, com a seguinte expressão para o Hamiltoniano em que estamos interessados:

$$H = H_0 + W. \quad (1)$$

Aqui, por hipótese, sabemos diagonalizar H_0 , isto é, conhecemos os autovalores E_j^0 e os autovetores $|j\rangle_0$ que resultam da solução da equação

$$H_0|j\rangle_0 = E_j^0|j\rangle_0 \quad (j = 1, 2, \dots). \quad (2)$$

A. O Hamiltoniano H_λ

Antes de ir adiante, convém fazer uma generalização. Para isso, escolheremos um parâmetro adimensional $0 < \lambda \leq 1$ e definiremos o Hamiltoniano generalizado

$$H_\lambda = H_0 + \lambda W. \quad (3)$$

Com $\lambda = 1$, recuperamos a Eq. (1). A Eq. (3) é útil porque estabelece uma hierarquia entre as contribuições para energia. Por exemplo, se calcularmos o valor médio esperado de H_λ em um dado estado quântico conhecido, o termo independente de λ (proveniente de H_0) será grande, enquanto o proporcional a λ (proveniente de W) será pequeno.

Em falar mais especificamente, podemos tomar como exemplo o Hamiltoniano de um elétron em um oscilador harmônico sujeito a um campo elétrico fraco \mathcal{E} . O Hamiltoniano é, então,

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{m\omega^2 X^2}{2} + e\mathcal{E}x, \quad (4)$$

onde e é o módulo da carga eletrônica.

Nesse caso a Eq. (3) toma a forma

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{m\omega^2 X^2}{2} + \lambda e\mathcal{E}X, \quad (5)$$

que permite facilmente separar o termo pequeno (proporcional a λ) dos grandes (independentes de λ). O parâmetro λ é o análogo matemático da fita colorida que alguns passageiros de avião prendem nas alças de suas malas para distinguir facilmente sua bagagem das de outros passageiros.

II. AUTOVALORES E AUTOVETORES

Estamos interessados nos autovalores e autovetores do Hamiltoniano H_λ , isto é, em resolver a equação de autovalores

$$H_\lambda|j\rangle_\lambda = E_j^\lambda|j\rangle_\lambda, \quad (6)$$

onde $|j\rangle_\lambda$ designa o j -ésimo autovetor do Hamiltoniano, e E_j^λ , o seu autovalor. Por ora, supomos que os autovalores sejam não-degenerados, de forma que cada autovalor pertença a somente um autovetor. Discutiremos o caso degenerado em uma seção abaixo.

Procuraremos aproximações para E_j^λ e $|j\rangle_\lambda$ como polinômios em λ :

$$E_j^\lambda = E_j^0 + \lambda E_j^1 + \lambda^2 E_j^2 + \dots, \quad (7)$$

e

$$|j\rangle_\lambda = |j\rangle_0 + \lambda |j\rangle_1 + \lambda^2 |j\rangle_2 + \dots \quad (8)$$

A. Ortogonalidade entre $|j\rangle_0$ e $|j\rangle_1$

A Eq. (8) já tem uma consequência importante. Uma vez que o auto-estado $|j\rangle_z$ é normalizado, temos dela que

$$\left({}_0\langle j| + \lambda {}_1\langle j| + \lambda^2 {}_2\langle j| + \dots \right) \left(|j\rangle_0 + \lambda |j\rangle_1 + \lambda^2 |j\rangle_2 + \dots \right) = 1, \quad (9)$$

ou se efetuarmos o produto escalar no lado esquerdo,

$${}_0\langle j|j\rangle_0 + \lambda \left({}_0\langle j|j\rangle_1 + {}_1\langle j|j\rangle_0 \right) + \lambda^2 \left({}_0\langle j|j\rangle_2 + {}_1\langle j|j\rangle_1 + {}_2\langle j|j\rangle_0 \right) + \dots = 1. \quad (10)$$

Uma vez que $|j\rangle_0$ é normalizado, a igualdade entre os termos independentes de λ nos dois lados da Eq. (10) está garantida. A igualdade entre os termos proporcionais a λ mostra que

$${}_0\langle j|j\rangle_1 + {}_1\langle j|j\rangle_0 = 0. \quad (11)$$

Como a fase de $|j\rangle_\lambda$ é arbitrária, podemos escolhê-la de forma que ${}_0\langle j|j\rangle_0$ seja real. Com isso, ${}_1\langle j|j\rangle_0$ será igual a ${}_0\langle j|j\rangle_1$, e a Eq. (11) assumirá a forma

$${}_0\langle j|j\rangle_1 = 0. \quad (12)$$

Em outras palavras, $|j\rangle_1$ é obrigatoriamente ortogonal a $|j\rangle_0$.

B. Solução da equação de autovalores

As Eqs. (7) e (8) permitem reescrever a Eq. (6) na forma

$$\left(H_0 + \lambda W \right) \left(|j\rangle_0 + \lambda |j\rangle_1 + \lambda^2 |j\rangle_2 + \dots \right) = \left(E_j^0 + \lambda E_j^1 + \lambda^2 E_j^2 + \dots \right) \left(|j\rangle_0 + \lambda |j\rangle_1 + \lambda^2 |j\rangle_2 + \dots \right). \quad (13)$$

Podemos agora efetuar os produtos dos dois lados da Eq. (13) e mantemos todos os termos independentes de λ ou proporcionais a λ e a λ^2 . O resultado é o seguinte:

$$H_0 |j\rangle_0 + \lambda (W |j\rangle_0 + H_0 |j\rangle_1) + \lambda^2 (W |j\rangle_1 + H_0 |j\rangle_2) = E_0^j |j\rangle_0 + \lambda (E_0^j |j\rangle_1 + E_1^j |j\rangle_0) + \lambda^2 (E_0^j |j\rangle_2 + E_1^j |j\rangle_1 + E_2^j |j\rangle_0). \quad (14)$$

Essa igualdade somente se sustenta se os termos independentes de λ dos dois lados forem iguais, se os termos proporcionais a λ forem iguais e se os termos proporcionais a λ^2 também forem iguais.

A igualdade entre os termos independentes de λ devolve a Eq. (2). As duas outras contêm informações novas:

$$W |j\rangle_0 + H_0 |j\rangle_1 = E_0^j |j\rangle_1 + E_1^j |j\rangle_0 \quad (15)$$

e

$$W |j\rangle_1 + H_0 |j\rangle_2 = E_0^j |j\rangle_2 + E_1^j |j\rangle_1 + E_2^j |j\rangle_0. \quad (16)$$

C. Correção de primeira ordem na energia

Da Eq. (15) podemos imediatamente obter uma expressão para a correção E_j^1 . Para isso, basta multiplicar ambos os lados por ${}_0\langle j|$. Tendo em conta que ${}_0\langle j|H_0 = {}_0\langle j|E_j^0$, resulta que

$$E_j^1 = {}_0\langle j|W|j\rangle_0. \quad (17)$$

Assim, é relativamente fácil encontrar uma primeira correção perturbativa para a energia de um dado estado. Para o Hamiltoniano (5), por exemplo, a correção para a energia do n -ésimo nível do oscilador harmônico ($n = 0, 1, 2, \dots$) é

$$E_n^1 = \langle n|e\mathcal{E}X|n\rangle, \quad (18)$$

e como X pode ser expresso em termos dos operadores de criação e aniquilação,

$$X = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a + a^\dagger), \quad (19)$$

vemos que

$$E_n^1 = e\mathcal{E}\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}{}_0\langle n|a + a^\dagger|n\rangle_0, \quad (20)$$

e como os valores médios esperados de a e de a^\dagger são nulos, concluímos que não há correção de *primeira ordem*, isto é, correção proporcional a \mathcal{E} . Isso acontece com alguma sequência e exigem que calculemos a correção de *segunda ordem*, isto é, proporcional a \mathcal{E}^2 . Antes de encontrar a correção de segunda ordem na energia, precisamos encontrar a correção de primeira ordem no auto-estado correspondente.

D. Correção de primeira ordem no auto-estado

A Eq. (15) também detém informação sobre o auto-estado $|j\rangle_\lambda$. Para explorá-la, vamos agora multiplicar os dois lados por ${}_0\langle k|$, onde $k \neq j$. O resultado é

$${}_0\langle k|W|j\rangle_0 + {}_0\langle k|H_0|j\rangle_1 = {}_0\langle k|j\rangle_1 E_j^0 + {}_0\langle k|j\rangle_0 E_j^1 \quad (k \neq j). \quad (21)$$

O último termo à direita na Eq. (21) é proporcional ao produto escalar entre os estados não-perturbados $|j\rangle_0$ e $|k\rangle_0$, que são ortogonais. Assim, esse termo se anula e segue que

$${}_0\langle k|j\rangle_1 = \frac{{}_0\langle k|W|j\rangle_0}{E_j^0 - E_k^0} \quad (k \neq j). \quad (22)$$

No lado direito dessa equação, os autovalores no denominador são conhecidos, e o numerador pode ser calculado a partir dos autovetores não-perturbados, que também são conhecidos. Assim, a projeção da correção $|j\rangle_1$ sobre cada estado $|k\rangle_0$ pode ser calculada, desde que $k \neq j$. Para conhecer completamente a correção $|j\rangle_1$ falta apenas $\dots j_0 j_1$. A Eq. (12) mostra, entretanto, que essa última projeção é nula.

Podemos portanto escrever uma expressão explícita para a correção de primeira ordem nos auto-estados. De fato, é possível escrever a correção de primeira ordem na base dos estados $|j\rangle_0$ ($j = 1, 2, \dots$), que são auto-estados do Hamiltoniano H_0 e poranto formam uma base ortonormal e completa. Temos então que

$$|j\rangle_1 = \sum_{k=1}^{\infty} \alpha_{j,k} |j\rangle_0. \quad (23)$$

Aqui os coeficientes $\alpha_{j,k}$ são números reais ainda desconhecidos. Para encontrá-los, basta multiplicar ambos os lados da Eq. (23) por ${}_0\langle j|$. Da ortogonalidade da base decorre que

$$\alpha_{j,k} = {}_0\langle j|k\rangle_1. \quad (24)$$

Por isso, a Eq. (22) pode ser combinada com as Eqs. (23) e (24) para mostrar que

$$|j\rangle_1 = \sum_{k \neq j} |j\rangle_0 \frac{{}_0\langle k|W|j\rangle_0}{E_j^0 - E_k^0}. \quad (25)$$

E. Validade do tratamento perturbativo

A Eq. (25) permite avaliar as condições em que o tratamento perturbativo é apropriado. Se o termo W no Hamiltoniano for adequadamente pequeno, a correção na Eq. (25) será pequena. Significa que, quando o denominador da fração no somando for mínimo, o numerador ainda terá de ser pequeno em relação ao denominador. Em termos matemáticos, significa que

$$|{}_0\langle j-1|W|j\rangle_0| \ll E_j^0 - E_{j-1}^0, \quad (26)$$

e

$$|{}_0\langle j+1|W|j\rangle_0| \ll E_{j+1}^0 - E_j^0. \quad (27)$$

F. Correção de segunda ordem para a energia

Estamos agora prontos para calcular uma aproximação mais precisa para a energia. Vamos voltar para a Eq. (16) e multiplicar os dois lados por ${}_0\langle j|$, para ver que

$${}_0\langle j|W|j\rangle_1 + {}_0\langle j|H_0|j\rangle_2 = E_{00}^j \langle j|j\rangle_2 + E_{10}^j \langle j|j\rangle_1 + E_{j0}^2 \langle j|j\rangle_0. \quad (28)$$

Na Eq. (28), o segundo termo à esquerda é igual ao primeiro termo à direita. Ambos podem ser eliminados. O segundo termo à direita é nulo, segundo a Eq. (12). Finalmente, no último termo à direita, o produto escalar é o quadrado da norma de $|j\rangle_0$, que é unitária. Resta portanto a igualdade

$$E_j^2 = {}_0\langle j|W|j\rangle_1. \quad (29)$$

Para calcular o elemento de matriz à direita, multiplicamos os dois lados da Eq. (25) por ${}_0\langle j|W$. Chegamos assim ao resultado que procuramos:

$$E_j^2 = \sum_{k \neq j} \frac{|{}_0\langle k|W|j\rangle_0|^2}{E_j^0 - E_k^0}. \quad (30)$$

No lado direito, as energias no denominador são conhecidas, e o elemento de matriz no numerador pode ser calculado a partir dos autovetores de H_0 , que também são conhecidos.

G. Um exemplo

Quando calculamos a correção de primeira ordem para a energia do oscilador harmônico no campo elétrico, na Eq. (20), encontramos resultado nulo. Podemos agora calcular a correção de segunda ordem. É simples, porque sabemos trabalhar com os operadores de criação e aniquilação:

$$a|n\rangle_0 = \sqrt{n}|n-1\rangle_0, \quad (31)$$

e

$$a^\dagger|n\rangle_0 = \sqrt{n+1}|n+1\rangle_0. \quad (32)$$

Assim, podemos calcular os elementos de matriz no numerador do somando da Eq. (30). Como de costume, chamamos de n e n' ($n, n' = 0, 1, 2, \dots$) os números inteiros que rotulam os auto-estados não-perturbados, em lugar de j e k . Temos então que

$${}_0\langle n|W|n'\rangle_0 = e\mathcal{E} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} {}_0\langle n|a + a^\dagger|n'\rangle_0, \quad (33)$$

ou seja,

$${}_0\langle n|W|n'\rangle_0 = e\mathcal{E} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left({}_0\langle n|n'-1\rangle_0 \sqrt{n'} + {}_0\langle n|n'+1\rangle_0 \sqrt{n'+1} \right), \quad (34)$$

e uma vez que os auto-estados não perturbados são ortonormais, concluímos que

$${}_0\langle n|W|n'\rangle_0 = e\mathcal{E}\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left(\delta_{n,n'-1}\sqrt{n'} + \delta_{n,n'+1}\sqrt{n'+1}\right), \quad (35)$$

expressão que também pode ser escrita na forma

$${}_0\langle n|W|n'\rangle_0 = e\mathcal{E}\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left(\delta_{n+1,n'}\sqrt{n'+1} + \delta_{n-1,n'}\sqrt{n}\right). \quad (36)$$

Substituído esse resultado no lado direito da Eq. (30), podemos ver que

$$E_n^2 = e^2\mathcal{E}^2\frac{\hbar}{2m\omega}\left(\frac{n+1}{-\hbar\omega} + \frac{n}{\hbar\omega}\right), \quad (37)$$

ou após simplificação do lado direito

$$E_n^2 = -\frac{e^2\mathcal{E}^2}{2m\omega^2}. \quad (38)$$

A energia do n -ésimo auto-estado, correta até segunda ordem (ou seja, até termos proporcionais ao quadrado do campo elétrico), é portanto

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) - \frac{e^2\mathcal{E}^2}{2m\omega^2}. \quad (39)$$

O mesmo resultado pode ser obtido diretamente da Eq. (5), se completarmos o quadrado para obter um Hamiltoniano de oscilador harmônico com posição deslocada em relação a X , mas não discutiremos essa transformação aqui porque nosso objetivo é aprender a trabalhar com teoria de perturbações e ainda precisamos discutir o caso degenerado.

III. ESTADOS DEGENERADOS

Quando o estado $|j\rangle_0$ é degenerado, ao menos uma das condições (26), (27) será violada, porque o autovalor E_j não seria degenerado se não fosse igual ao autovalor anterior (E_{j-1}) ou ao seguinte (E_{j+1}). Quando há degenerescência, tratamento especial é necessário. De fato, mesmo a notação precisa ser redefinida para descrever estados degenerados.

Suponhamos que um autovalor seja degenerado, com degenerescência g , isto é, que haja g autovetores de H_0 com energia E_j . Vamos então designar os auto-estados por $|j, k\rangle_0$ ($k = 1, 2, \dots, g$). Como os auto-vetores são degenerados, qualquer combinação linear deles é auto-estado de H_0 :

$$H_0 \sum_{k=1}^g \beta_k |j, k\rangle_0 = \sum_{k=1}^g \beta_k H_0 |j, k\rangle_0, \quad (40)$$

e como $H_0 |j, k\rangle_0 = E_j |j, k\rangle_0$ ($k = 1, 2, \dots, g$), segue que

$$H_0 \sum_{k=1}^g \beta_k |j, k\rangle_0 = E_j \sum_{k=1}^g \beta_k |j, k\rangle_0, \quad (41)$$

como queríamos mostrar.

Os estados não-perturbados não são, portanto, únicos. Ao contrário, há infinitas combinações lineares que constituem auto-estados de H_0 . Dessas combinações, entretanto, conforme veremos, apenas g delas continuam a ser auto-estados (aproximadamente) quando se soma a perturbação W . Precisamos, portanto, identificar as combinações corretas.

Para isso, dado um conjunto qualquer de auto-estados $|j, k\rangle_0$ de H_0 , vamos refazer a álgebra da Seção II a partir de uma combinação linear específica:

$$|\vec{j}\rangle_0 = \sum_{k=1}^g \alpha_{jk} |j, k\rangle_0 \quad (42)$$

onde os coeficientes $\alpha_{\bar{j}k}$ terão de ser determinados.

Em analogia com as Eqs. (7) e (8), procuraremos encontrar um autovalor e o correspondente autovetor do Hamiltoniano H_λ como expansões polinomiais na variável λ :

$$E_{\bar{j}}^\lambda = E_{\bar{j}}^0 + \lambda E_{\bar{j}}^1 + \lambda^2 E_{\bar{j}}^2 + \dots, \quad (43)$$

e

$$|\bar{j}\rangle_\lambda = |\bar{j}\rangle_0 + \lambda |\bar{j}\rangle_1 + \lambda^2 |\bar{j}\rangle_2 + \dots \quad (44)$$

onde o primeiro termo à direita é dado pela Eq. (42). Como não precisaremos do segundo ou do terceiro termos, podemos prosseguir sem especificar suas formas.

De posse das Eqs. (43) e (44), podemos voltar à equação de autovalores (6):

$$\left(H_0 + \lambda W\right) \left(|\bar{j}\rangle_0 + \lambda |\bar{j}\rangle_1 + \dots\right) = \left(E_{\bar{j}}^0 + \lambda E_{\bar{j}}^1 + \dots\right) \left(|\bar{j}\rangle_0 + \lambda |\bar{j}\rangle_1 + \dots\right), \quad (45)$$

ou, após expansão dos produtos à esquerda e à direita até ordem λ ,

$$H_0 |\bar{j}\rangle_0 + \lambda \left(H_0 |\bar{j}\rangle_1 + W |\bar{j}\rangle_0\right) = E_{\bar{j}}^0 |\bar{j}\rangle_0 + \lambda \left(E_{\bar{j}}^0 |\bar{j}\rangle_1 + E_{\bar{j}}^1 |\bar{j}\rangle_0\right). \quad (46)$$

Na Eq. (46), os primeiros termos à esquerda e à direita são idênticos e podem ser eliminados. Na sequência o fator λ também pode ser eliminado, porque todos os termos remanescentes são proporcionais a ele. Multiplicamos o restante da igualdade por um dos autovetores iniciais de H_0 , isto é, por ${}_0\langle n|$, onde n é um inteiro qualquer com $1 \leq n \leq g$. Vemos então que

$${}_0\langle n|H_0|\bar{j}\rangle_1 + {}_0\langle n|W|\bar{j}\rangle_0 = E_{\bar{j}}^0 {}_0\langle n|\bar{j}\rangle_1 + E_{\bar{j}}^1 {}_0\langle n|\bar{j}\rangle_0. \quad (47)$$

Aqui também, os primeiros termos à esquerda e à direita são idênticos e podem ser eliminados. Se recorrermos à Eq. (42) para expressar $|\bar{j}\rangle_0$ em função dos auto-estados originais de H_0 , poderemos ver que

$$\sum_{k=1}^g \alpha_{\bar{j}k} {}_0\langle n|W|k\rangle_0 = E_{\bar{j}}^1 \alpha_{\bar{j}n} \quad (1 \leq n \leq g). \quad (48)$$

A Eq. (48) é uma equação de autovalores. Os autovalores da matriz $[W]$ composta pelos elementos ${}_0\langle n|W|k\rangle_0$ ($n, k = 1, \dots, g$) são as correções de primeira ordem $E_{\bar{j}}^1$, e os autovetores são os coeficientes $\alpha_{\bar{j}n}$ ($n = 1, \dots, g$). Uma vez que ao menos algumas das correções $E_{\bar{j}}^1$ são diferentes de zero, na maioria das aplicações podemos encerrar o cálculo em primeira ordem. Como os g autovalores resultantes da diagonalização de $[W]$ não são iguais entre si, os autovalores $E_{\bar{j}}^\lambda$ deixam de ser degenerados já na primeira ordem em λ . Dizemos que a perturbação *quebra a degenerescência*.

Por exemplo, considerado o spin, os estados $|1s \uparrow\rangle$ e $|1s \downarrow\rangle$ do átomo de hidrogênio são degenerados. A aplicação de um campo magnético quebra a degenerescência. Se o campo \vec{B} for na direção \hat{k} , o estado $|1s \uparrow\rangle$ ganha energia $\mu_B B$, e o estado $|1s \downarrow\rangle$ perde energia $\mu_B B$.