

AULA 15

Mecânica
Quântica I

Métodos de Aproximação

De maneira geral é raro que tenhamos a possibilidade de encontrar a solução exata para um problema. Físico. Não é diferente para a Equação de Schrödinger, mesmo quando o Hamiltoniano é independente do tempo. Além disso a evolução temporal de um vetor de estado $|\varphi(t)\rangle$ em problemas onde $H = H(t)$ supõe que saibamos diagonalizar o Hamiltoniano encontrando seus autovetores e autovalores. Como nem sempre é possível diagonalizar H exatamente, precisamos lançar mão de métodos de aproximação.

Vamos começar discutindo a chamada Teoria de Perturbações independentes do tempo

(1) Teoria de Perturbações Independentes do Tempo

O método consiste em considerar um Hamiltoniano H_0 que sabemos diagonalizar exatamente e que queremos conhecer os autovetores e autovalores de

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

onde introduzimos um parâmetro real λ , tal que $\lambda \rightarrow 0$, $H \rightarrow H_0$; $\lambda \rightarrow 1$, $H \rightarrow H_0 + W$. Chamamos λW de perturbação porque consideramos que λW é "em

algum sentido "pequeno" comparado a H_0 .

Note: Pode ser que na prática possamos variar λ , por exemplo, se λW corresponder à interação de um sistema atômico com um campo magnético \vec{B} externo, que possamos modificar a vontade em um laboratório. Mas, em geral, a perturbação está fixa, depende de dados físicos sobre os quais não podemos interferir. Nesse caso λ é um artifício, um parâmetro que introduzimos para desenvolver a expansão e que no final tomamos $\lambda = 1$.

Conhece mos:

$$H_0 |n, r\rangle = E_0^{(n)} |n, r\rangle \quad (2)$$

autovetores \nearrow \nwarrow degenerescência do nível
autovalores

supondo que

$$\langle n, r | n', r' \rangle = \delta_{n, n'} \delta_{r, r'}$$

Vamos buscar os autovalores e autovetores de $H(\lambda)$ sob a forma de uma expansão em série de potências de λ , chamada de série perturbativa. Ou seja

$$H(\lambda) |\varphi(\lambda)\rangle = E(\lambda) |\varphi(\lambda)\rangle \quad (3)$$

com

$$|\varphi(\lambda)\rangle = |\varphi_0\rangle + \lambda |\varphi_1\rangle + \lambda^2 |\varphi_2\rangle + \dots + \lambda^m |\varphi_m\rangle + \dots \quad (4a)$$

$$E(\lambda) = E_0^{(n)} + \lambda E_1^{(n)} + \lambda^2 E_2^{(n)} + \dots + \lambda^m E_m^{(n)} + \dots \quad (4b)$$

$$|\varphi(\lambda)\rangle \xrightarrow{\lambda \rightarrow 0} |n, r\rangle$$

$$E(\lambda) \xrightarrow{\lambda \rightarrow 0} E_0^{(n)}$$

Note que há aqui uma hipótese implícita: que a série (4) exista com um raio de convergência não nulo, ou seja, que a energia seja uma função analítica de λ no ponto $\lambda=0$. Voltaremos a esse ponto mais adiante.

Chamamos a atenção aqui para um ponto importante. Estados ligados de um potencial fracamente interagente, por exemplo, não aparecem fazendo teoria de perturbação de estados de partícula livre! A expansão (4) implica que a Física para λW pequeno e positivo deve ser apenas um pouco diferente da Física para λW pequeno e negativo. Mas esse não é o caso para um estado ligado ^{livre}. De fato não vamos ignorar o problema de convergência de série por enquanto.

É necessário distinguir 2 casos:

* $E_0^{(n)}$ é um autovalor de H_0 não degenerado, i.e. $r=1$ para esse nível. \Rightarrow Teoria de perturbações não degenerada

* $E_0^{(n)}$ é um autovalor de H_0 com degenerescência N , i.e. $r=N$ para esse nível \Rightarrow Teoria de perturbação degenerada.

(a) Caso de um nível não degenerado

$$H_0 |n\rangle = E_0^{(n)} |n\rangle = E_0 |n\rangle$$

$$|\varphi_0\rangle \equiv |n\rangle \quad \text{com} \quad \langle \varphi_0 | \varphi_0 \rangle = 1$$

(3)

$$H|\varphi(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\varphi(\lambda)\rangle$$

$$(H_0 + \lambda W) (|n\rangle + \lambda|\varphi_1\rangle + \lambda^2|\varphi_2\rangle + \dots) = (E_0^{(n)} + \lambda E_1^{(n)} + \lambda^2 E_2^{(n)} + \dots) (|n\rangle + \lambda|\varphi_1\rangle + \lambda^2|\varphi_2\rangle + \dots)$$

λ^0 :

$$H_0 |n\rangle = E_0^{(n)} |n\rangle \quad (5a)$$

λ^1 :

$$H_0 |\varphi_1\rangle + W |n\rangle = E_0^{(n)} |\varphi_1\rangle + E_1^{(n)} |n\rangle \quad (5b)$$

λ^2 :

$$H_0 |\varphi_2\rangle + W |\varphi_1\rangle = E_0^{(n)} |\varphi_2\rangle + E_1^{(n)} |\varphi_1\rangle + E_2^{(n)} |n\rangle \quad (5c)$$

\vdots

λ^m

$$H_0 |\varphi_m\rangle + W |\varphi_{m-1}\rangle = E_0^{(n)} |\varphi_m\rangle + E_1^{(n)} |\varphi_{m-1}\rangle + \dots + E_m^{(n)} |n\rangle \quad (5d)$$

$\langle n | \times (5b)$

$$E_0^{(n)} \langle n | \varphi_1 \rangle + \langle n | W | n \rangle = E_0^{(n)} \langle n | \varphi_1 \rangle + E_1^{(n)}$$

$$\boxed{E_1^{(n)} = \langle n | W | n \rangle} \quad \left(\begin{array}{l} \text{Correção em 1ª ordem} \\ \text{(Valor esperado de } W \text{ no nível } |n\rangle) \end{array} \right)$$

$\langle m | \times (5b)$

$m \neq n$

$$E_0^{(m)} \langle m | \varphi_1 \rangle + \langle m | W | n \rangle = E_0^{(n)} \langle m | \varphi_1 \rangle$$

$$\langle m | \varphi_1 \rangle = \frac{\langle m | W | n \rangle}{E_0^{(n)} - E_0^{(m)}}$$

(4)

$\langle n | x \rangle$ (5c)

$$\langle n | H_0 | \psi_2 \rangle + \langle n | W | \psi_1 \rangle = E_0^{(n)} \langle n | \psi_2 \rangle + E_1^{(n)} \langle n | \psi_1 \rangle + E_2^{(n)}$$

$$E_2^{(n)} = \langle n | W | \psi_1 \rangle - E_1^{(n)} \langle n | \psi_1 \rangle$$
$$= \langle n | W | \psi_1 \rangle - \langle n | W | n \rangle \langle n | \psi_1 \rangle$$

$$= \langle n | W [| \psi_1 \rangle - | n \rangle] \langle n | \psi_1 \rangle$$

$$= \langle n | W [\mathbb{1} - | n \rangle \langle n |] | \psi_1 \rangle = \sum_{m \neq n} \langle n | W | m \rangle \langle m | \psi_1 \rangle$$

$$= \sum_{m \neq n} \frac{\langle n | W | m \rangle \langle m | W | n \rangle}{E_0^{(n)} - E_0^{(m)}}$$

$$E_2^{(n)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle n | W | m \rangle|^2}{E_0^{(n)} - E_0^{(m)}}$$

(Correção em 2ª ordem se $E_0^{(m)} > E_0^{(n)}$ a contribuição é negativa.)

$$| \psi_1 \rangle = \sum_{\ell} c_{\ell} | \ell \rangle \quad \langle m | \psi_1 \rangle = c_m = \frac{\langle m | W | n \rangle}{E_0^{(n)} - E_0^{(m)}}$$

$$| \psi \rangle = | n \rangle + \lambda \sum_{m \neq n} \frac{\langle m | W | n \rangle}{E_0^{(n)} - E_0^{(m)}} | m \rangle + \varphi(\lambda^2) \text{ (6a) Correção em 2ª ordem.}$$

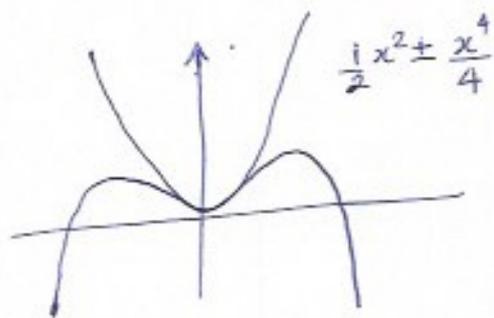
contaminação dos ~~níveis de energia~~ outros níveis de energia de H_0

Note que se os valores fora da diagonal de W não crescerem com a diferença $|E_0^{(n)} - E_0^{(m)}|$, quanto mais "afastados" forem os estados, menor sua influência.

$$E = E_0^{(n)} + \lambda \langle n | W | n \rangle + \lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle n | W | m \rangle|^2}{E_0^{(n)} - E_0^{(m)}} + \varphi(\lambda^3) \text{ (6b)}$$

Na prática a hipótese de analiticidade em $\lambda = 0$ é sempre verificada. Consideremos, por exemplo, o Hamiltoniano

$$H = \underbrace{\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} k q^2}_{H_0} + \lambda W$$



Nesse caso é fácil entender que E não seja analítico em $\lambda = 0$. pois o Hamiltoniano muda abruptamente de natureza neste ponto. Para $\lambda > 0$ ele tem um limite inferior e estados ligados estão presentes. Para $\lambda < 0$ ele não é limitado inferiormente e os estados ligados desaparecem. O desenvolvimento em série perde sentido para $\lambda < 0$. Dizemos que o desenvolvimento perturbativo é nesse caso assintótico, que fornece bons resultados para $\lambda > 0$ se levarmos em conta um número de termos suficientemente pequenos mas que diverge se formos longe demais.

$$\text{Ex: } Z(\lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{1}{2}x^2 - \frac{\lambda}{4}x^4} = \sum_{k=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{1}{2}x^2} \left[(-1)^k \frac{\lambda^k x^{4k}}{4^k k!} \right]$$

$$= \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k Z_k \quad Z_k = \sqrt{2\pi} \frac{(-1)^k (4k-1)!!}{4^k k!}$$

$$Z(\lambda) = \sqrt{2\pi} \left[1 - \frac{3}{4} \lambda + \frac{105}{32} \lambda^2 - \frac{3465}{128} \lambda^3 + \frac{675675}{2048} \lambda^4 + \dots \right]$$

• $\lambda = 0.01$

12 termos com precisão $\sim 10^{-10}$

25 termos com precisão $\sim 10^{-12}$ depois diverge

$Z[1] \approx 1.93525$ (resultado de integral)

$Z[1]$ - série

$\lambda^0 : 2.50663$
 $\lambda^1 : 0.626657$
 $\lambda^2 : 8.85$

não converge
e' cada vez
pior!

SOBRE SÉRIES ASSINTÓTICAS

Uma série assintótica ~~de um parâmetro~~ ϵ de uma função f em série de potências é dada por:

$$f(\epsilon) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n \epsilon^n$$

onde a série não converge. No entanto se truncarmos a série em uma ordem N

$$f_N(\epsilon) = \sum_{n=0}^N f_n \epsilon^n$$

a diferença entre $f(\epsilon)$ e a expressão aproximada $f_N(\epsilon)$

$$\frac{f(\epsilon) - f_N(\epsilon)}{\epsilon^N} \rightarrow 0, \quad \epsilon \rightarrow 0$$

Na grande maioria dos casos, a teoria de perturbações fornece uma série assintótica no lugar de uma série de Taylor.

O exemplo que vimos do oscilador ~~harmônico~~ harmônico modificado pelo potencial $\frac{\lambda}{4} x^4$ é típico, e vemos que

desde que λ seja pequeno a expansão se aproxima do resultado verdadeiro para uma soma finita de termos, embora o raio de convergência do série seja nulo!

(b) Caso de um nível degenerado ou quasi-degenerado

Considere o espectro de H_0 contendo um conjunto de estados degenerados (ou quasi-degenerados) \in sub-espaço $\mathcal{D}^{(N)}$

— μ'

==== $\{\alpha, r\} \in \mathcal{D}^{(N)}$

\Rightarrow espectro de H_0 com um conjunto de N estados (multipletto) degenerado ou quasi-degenerado.

— μ

Note que estamos assumindo que

$$|\lambda \langle \alpha, r | W | \mu \rangle| \ll |E_\alpha - E_\mu|$$

Mas que não assumimos nada sobre a magnitude dos elementos de matriz $\langle \alpha, r | W | \alpha, r' \rangle$ com relação a $|E_\alpha^{(r)} - E_\alpha^{(r')}|$. De fato em muitas situações físicas de interesse $E_\alpha^{(r)} = E_\alpha^{(r')} = E_\alpha \quad \forall r, r'$ dentro do multipletto, nesse caso todos os estados do multipletto são degenerados devido a alguma simetria de H_0 .

Em $\mathcal{D}^{(N)}$, o sub-espaço de dimensão N , os estados tem energia $E_\alpha^{(r)}$, isto é,

$$H_0 |\alpha, r\rangle = E_\alpha^{(r)} |\alpha, r\rangle \quad (7a) \quad r = 1, \dots, N$$

$$H_0 |\mu\rangle = E_\mu |\mu\rangle \quad (7b)$$

Queremos encontrar os auto-estados perturbados de H

$$|\varphi^a(\lambda)\rangle = \sum_r c_\alpha^r |\alpha, r\rangle + \lambda \sum_\mu d_\mu^a |\mu\rangle \quad (8)$$

$$H |\varphi^a(\lambda)\rangle = E_a |\varphi^a(\lambda)\rangle \quad (9)$$

(8)

$$(H - E_a) |\varphi^a(\lambda)\rangle = 0$$

$$(H_0 + \lambda W - E_a) \left(\sum_r c_a^r |\alpha, r\rangle + \lambda \sum_\mu d_\mu^a |\mu\rangle \right)$$

$$\sum_r c_a^r (E_\alpha^{(r)} - E_a + \lambda W) |\alpha, r\rangle + \lambda \sum_\mu d_\mu^a (E_\mu - E_a + \lambda W) |\mu\rangle = 0 \quad (10)$$

$$\langle \alpha, r' | \times (10)$$

$$c_a^{r'} (E_\alpha^{(r')} - E_a) + \lambda \sum_r c_a^r \langle \alpha, r' | W | \alpha, r \rangle + \lambda^2 \sum_\mu d_\mu^a \langle \alpha, r' | W | \mu \rangle = 0 \quad (11)$$

$$\langle \mu' | \times (10)$$

$$\sum_r c_a^r \langle \mu' | W | \alpha, r \rangle + \lambda d_{\mu'}^a (E_{\mu'} - E_a) + \lambda^2 \sum_\mu d_\mu^a \langle \mu' | W | \mu \rangle = 0 \quad (12)$$

vamos manter as conexões até ordem λ , assim (12) leva a

$$d_{\mu'}^a = \sum_r \frac{c_a^r \langle \mu' | W | \alpha, r \rangle}{E_a - E_{\mu'}} \approx \sum_r \frac{c_a^r \langle \mu' | W | \alpha, r \rangle}{\bar{E}_a - E_{\mu'}} \quad (13)$$

usando (13) em (11)

$$c_a^{r'} (E_\alpha^{(r')} - E_a) + \lambda \sum_r c_a^r \langle \alpha, r' | W | \alpha, r \rangle + \lambda^2 \sum_\mu \sum_r \frac{c_a^r \langle \mu' | W | \alpha, r \rangle \langle \alpha, r' | W | \mu \rangle}{\bar{E}_a - E_{\mu'}} = 0$$

$$c_a^{r'} (E_\alpha^{(r')} - E_a) + \sum_r c_a^r \left[\lambda \langle \alpha, r' | W | \alpha, r \rangle + \lambda^2 \sum_\mu \frac{\langle \alpha, r' | W | \mu \rangle \langle \mu | W | \alpha, r \rangle}{\bar{E}_a - E_\mu} \right] = 0 \quad (14)$$

A equação (14) é simplesmente o problema de autovalores no sub-espaço $\mathcal{D}^{(n)}$ para o Hamiltoniano efetivo Heff com elementos de matriz

$$\langle \alpha, r' | H_{\text{eff}} | \alpha, r \rangle = \lambda \langle \alpha, r' | W | \alpha, r \rangle + \lambda^2 \sum_{\mu} \frac{\langle \alpha, r' | W | \mu \rangle \langle \mu | W | \alpha, r \rangle}{E_{\alpha} - E_{\mu}} \quad (15a)$$

onde

$$H_{\text{eff}} = \lambda \mathcal{P} W \mathcal{P} + \lambda^2 \mathcal{P} W \frac{1 - \mathcal{P}}{E - H_0} W \mathcal{P} \quad (15b)$$

onde $\mathcal{P} = \sum_r |\alpha, r\rangle \langle \alpha, r|$ é o projetor no sub-espaço $\mathcal{D}^{(W)}$

$$1 - \mathcal{P} = \sum_{\mu} |\mu\rangle \langle \mu|$$

A situação mais simples acontece quando W não tem elementos de matriz em $\mathcal{D}^{(W)}$, nesse caso só precisamos diagonalizar a perturbação nesse sub-espaço. Mantivemos o termo λ^2 em (15a) por que em certos casos importantes, simetrias fazem com que W não tenha elementos de matriz não nulos em $\mathcal{D}^{(W)}$, nesse caso a degenerescência só é levantada pelos estados

$|\mu\rangle$

EXEMPLO: Considere o sistema de 3 níveis

$$\begin{aligned} H_0 |1\rangle &= 0 \\ H_0 |2\rangle &= 0 \\ H_0 |3\rangle &= \Delta \end{aligned}$$

$$H = H_0 + \lambda W$$

$$H = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \lambda M \\ 0 & 0 & \lambda M \\ \lambda M & \lambda M & \Delta \end{pmatrix}$$

$$\text{e } \langle 1|W|1\rangle = \langle 2|W|2\rangle = \langle 3|W|3\rangle = 0 \quad \langle 1|W|2\rangle = \langle 2|W|1\rangle = 0$$

$$\text{mas } \langle 1|W|3\rangle = \langle 2|W|3\rangle = \langle 3|W|1\rangle = \langle 3|W|2\rangle = M$$

Se $|\lambda M / \Delta| \ll 1$, o estado $|3\rangle$ vai mudar pouco enquanto que os estados fundamentais degenerados $|1\rangle$ e $|2\rangle$ vão se separar e mudar dramaticamente, vejamos.

(10)

$$\{|1\rangle, |2\rangle\} \in \mathcal{D}^{(2)}$$

$|3\rangle$ é o único estado $|\mu\rangle$; W tem elem. de matriz nulos em $\mathcal{D}^{(2)}$

$$H_{\text{eff}} = -\frac{\lambda^2}{\Delta} \begin{pmatrix} \langle 1|W|3\rangle \langle 3|W|1\rangle & \langle 1|W|3\rangle \langle 3|W|2\rangle \\ \langle 2|W|3\rangle \langle 3|W|1\rangle & \langle 2|W|3\rangle \langle 3|W|2\rangle \end{pmatrix}$$

$$= -\frac{\lambda^2 M^2}{\Delta} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\lambda_1 + \lambda_2 = -\frac{2\lambda^2 M^2}{\Delta}$$

$$\lambda_1 = -\frac{2\lambda^2 M^2}{\Delta}$$

$$\lambda_1 \cdot \lambda_2 = 0$$

$$\lambda_2 = 0$$

$$|E_S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle)$$

$$E_S = -\frac{2\lambda^2 M^2}{\Delta} \text{ novo estado fundamental}$$

$$|E_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |2\rangle)$$

$$E_A = 0$$

o estado $|3\rangle$ é não degenerado e sua energia corrigida pela perturbação

$$E_+ = \Delta + \lambda \langle 3|W|3\rangle + \lambda^2 \sum_{\alpha=1,2} \frac{|\langle 3|W|\alpha\rangle|^2}{E_3 - E_\alpha}$$

$$= \Delta + \frac{\lambda^2}{\Delta} M^2 + \frac{\lambda^2}{\Delta} M^2 \approx \Delta + 2\frac{\lambda^2 M^2}{\Delta}$$

$$|E_+\rangle = |3\rangle + \lambda \sum_{\alpha=1,2} |\alpha\rangle \frac{\langle 3|W|\alpha\rangle}{E_3 - E_\alpha} = |3\rangle + \lambda \frac{M}{\Delta} (|1\rangle + |2\rangle)$$

$$E_S + E_A + E_+ = \Delta = \text{Tr } H$$

$$\langle E_+ | E_A \rangle = 0 \quad \langle E_A | E_S \rangle = 0 \quad \text{mas } \langle E_S | E_+ \rangle \neq 0$$

$$|E_S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle)$$

$$\left(\frac{\sqrt{2} \lambda M \sqrt{3}}{\Delta} \right)$$

conjugado

$$\text{agora } \langle E_S | E_+ \rangle = 0$$

$$\Delta$$

$$\Delta + 2\frac{\lambda^2 M^2}{\Delta}$$

$$0 \quad -2\frac{\lambda^2 M^2}{\Delta}$$

(11)