Nome: Thiago Vaz Acconcia
RA: 093111

09/09/1

Monitoria F888 - "Teoria de Perturbação"

Tópicos abordados:
* Por que estudar Teoria de Perturbação"
* Condições de aplicação
* Determinação da correção na energia e autoestados
* EXEMPLOS: Efeito Stark, Interação Spin-Órbita

---

1 Por que estudar Teoria de Perturbação:

→ Quando falamos de sistemas físicos conservativos, na mecânica quântica estamos falando do estudo da equação de autovalor do operador Hamiltoniano. Para o caso particular:

$$\underbrace{\hat{H}}_{\text{operador}} |\psi\rangle = \underbrace{E}_{\text{autovalor associado.}} |\psi\rangle$$

→ Alguns sistemas como oscilador harmônico e átomo de hidrogênio são simples o suficiente para terem suas equações autovalor/autovetor solúveis exatamente. Casos como estes dois são extremamente raros de serem encontrados. Mesmo estes exemplos simples, quando algumas interações são levadas em conta (eletrostática entre próton-elétron, correções relativística) as equações deixam de ser solúveis.

→ Para tratar estes casos, devemos usar métodos Aproximados que nos permite obter soluções analíticas aproximadas. Este é o assunto desta monitoria, tratar um destes métodos chamado: "Teoria de Perturbação estacionária"

→ Este método consiste em isolar os principais efeitos responsáveis por um

dado fenômeno abordado.

2 Condições de Aplicação:

→ Seja a hamiltoniana: $H = H_0 + g H_1$ (1), $g \ll 1$ (Parâmetro de Perturbação)

Ex: Oscilador harmônico. $H_0 = \frac{p^2}{2} + \frac{x^2}{2} \rightarrow E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$, $H_0|\psi_n\rangle = (n+\frac{1}{2})\hbar\omega|n$

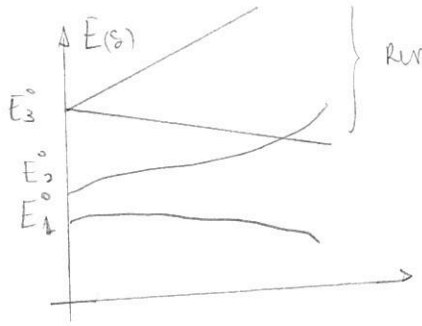
$$\left.\begin{array}{l} \langle x^2\rangle \simeq \langle p^2\rangle \cong n \\ \langle H_1\rangle \cong g\langle x^4\rangle \sim 1 n^2 \end{array}\right\}$$

Para que: $\langle H_1\rangle \ll \langle H_0\rangle$

$g n^{\cancel{2}} \ll \cancel{n} \rightarrow \boxed{g \ll \frac{1}{n}}$

$n = 5, \ldots 10$ e $g = 0{,}1 \ldots$

• Esta perturbação irá de certa forma permitir tratar (estimar) problemas insolúveis analiticamente e ainda diferenciar estados degenerados:



remove a degenerescência do E_3°

---

3 Teoria de Perturbação

→ Supomos que: $H_0|\psi_n^{(0)}\rangle = E_0|\psi_n^{(0)}\rangle$ $\tilde{n}$-degenerados, $\langle\psi_n^{(0)}|\psi_m^{(0)}\rangle = \delta_{nm}$

$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + |\Delta\psi_n\rangle$ e $E_n = E_n^{(0)} + \Delta E_n$

→ Usando (1), apliquemos H em $|\psi_n\rangle$:

$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \Rightarrow (H_0 + gV_1)|\psi_n\rangle = (E_n^\circ + \Delta E_n)|\psi_n\rangle$ (Aplicando o bra $\langle\psi_n^\circ|$,

$\langle\psi_n^{(0)}|H_0 + gV|\psi_n\rangle = E_n^\circ\langle\psi_n^\circ|\psi_n\rangle + \Delta E_n\langle\psi_n|\psi_n^\circ\rangle$

$E_n^\circ\cancel{\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n\rangle} + g\langle\psi_n^{(0)}|V|\psi_n\rangle = E_n^\circ\cancel{\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n\rangle} + \Delta E_n\langle\psi_n|\psi_n^{(0)}\rangle$

Portanto: $$\boxed{\Delta E_n = g \frac{\langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_n \rangle}{\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \rangle}}$$

Mas: quem é $|\psi_n\rangle$??

→ Precisamos escrever em termos de $|\psi_n^{(0)}\rangle$.

Expansão em potências de g

→ Se $|\psi_n\rangle \simeq |\psi_n^{(0)}\rangle \rightarrow \boxed{\Delta E_n^{(1)} = g \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle = g \langle V \rangle}$

→ Caso contrário:

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + g\,|\psi_n^{(1)}\rangle + g^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \mathcal{O}(g^3)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + g\,E_n^{(1)} + g^2 E_n^{(2)} + \mathcal{O}(g^3)$$

$$H = (H_0 + gV)|\psi_n\rangle = (H_0 + gV)\left[|\psi_n^{(0)}\rangle + g\,|\psi_n^{(1)}\rangle + g^2 |\psi_{(n)}^{2}\rangle\right] = \left[E_n^{(0)} + g\,E_n^{(1)} + \dots\right]\left[|\psi_n^{0}\rangle + \dots\right.$$

* Pegando termo a termo:

1º ordem: $H_0 |\psi_n^{(1)}\rangle + V|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle$

⋮

Kth ordem $\quad H_0 |\psi_n^{(k)}\rangle + V|\psi_n^{(k-1)}\rangle = \sum_{l=0}^{k} E_n^{(l)} |\psi_n^{(k-1)}\rangle$

→ Reescrevendo a equação de 1º ordem:

$$\underbrace{(E_n^{(0)} - H_0)}_{A}\,\underbrace{|\psi_n^{(1)}\rangle}_{u = \text{desconhecidos}} = (V - \underbrace{E_n^{(1)}})|\psi_n^{(0)}\rangle \qquad \text{Do tipo: } Au = v$$

Ponto 1: A não tem inversa. De fato, pois para $u' = |\psi_n^{(0)}\rangle \rightarrow A u' = 0$

Ponto 2: Também desconhecemos $E_n^{(1)}$

→ Para entender melhor a álgebra aqui pertinente, usemos um caso específico de dimensão 3 e $n = 1$:

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_1^{(0)} & & 0 \\ & E_2^{(0)} & \\ 0 & & E_3^{(0)} \end{pmatrix} \; ; \; A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_1^{(0)} - E_2^{(0)} & 0 \\ 0 & 0 & E_1^{(0)} - E_3^{(0)} \end{pmatrix} \; ; \; |\psi_1^{(0)}\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

→ Da teoria de equações lineares não-homogêneas, temos que:

resolvendo: $Af = v$, f é solução particular $\Rightarrow u = u' + f$ c/ $\boxed{Au' = 0}$

Mas, para que tal solução exista:

$$\langle u' | v \rangle = \langle u' | Af \rangle \underset{\substack{\uparrow \\ A \text{ é hermitiano!}}}{=} \langle Au', f \rangle = 0$$

<u>conclusão</u>: $\vec{v}$ não pode ter componente na direção de u'.

→ Definindo P como sendo o projetor na direção de u' : $Pv = 0$

$$P_1 = |\psi_1^{(0)}\rangle\langle\psi_1^{(0)}| = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \rightarrow Pv = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} = 0 \therefore \boxed{v_1 = 0}$$

→ Embora A não tenha inversa, existe uma matriz K tal que:

$$AK = \mathbb{1} - P$$

(K é a inversa de A no subespaço complementar aos autovalores nulos de A.)

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_1^{(0)} - E_2^{(0)} & 0 \\ 0 & 0 & E_1^{(0)} - E_3^{(0)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K_{11} & K_{12} & K_{13} \\ K_{12}^* & K_{22} & K_{23} \\ K_{13}^* & K_{23}^* & K_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{cases} K_{12} = K_{23} = K_{13} = \\ K_{22} = \dfrac{1}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} \\ K_{33} = \dfrac{1}{E_1^{(0)} - E_3^{(0)}} \end{cases}$$

K_{11} = qualquer.

↳ Fixamos ainda: $KP = 0 \rightarrow K_{11} = 0$

Portanto: $K_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{E_1^{(0)} - E_3^{(0)}} \end{pmatrix} = \sum_{l=2}^{3} \frac{P_l}{E_1^{(0)} - E_l^{(0)}}$, $P_l = |\psi_l^{(0)}\rangle\langle\psi_l^{(0)}|$

De forma geral: $\boxed{K_n = \sum_{l \neq n} \frac{P_l}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}}}$

→ Vamos determinar a solução particular:

$Au = v$ (1) $AK = \mathbb{1} - P$

$Au \overset{(3)}{=} (\mathbb{1} - P)v$ (2) $(u', v) = 0$

$Au \overset{(1)}{=} AKv$ (3) $Pv = 0$

$\uparrow$

$\boxed{u_p = Kv}$

Retornando para a determinação de $E_n^{(1)}$:

$\underbrace{(E_n^{(0)} - H_0)}_{A} \underbrace{|\psi_n^{(1)}\rangle}_{u} = \underbrace{(V - E_n^{(1)})|\psi_n^{(0)}\rangle}_{v}$

$Pv = 0 \Rightarrow P\left[(V - E_n^{(1)})|\psi_n^{(0)}\rangle\right]$

$|\psi_n^{(0)}\rangle \underbrace{\langle\psi_n^{(0)}|V - E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle}_{=0} =$

$$\boxed{E_n^{(1)} = \langle\psi_n^{(0)}|V|\psi_n^{(0)}\rangle}$$

Determinando o estado $|\psi_n^{(1)}\rangle$:

$|\psi_n^{(1)}\rangle = c|\psi_n^{(0)}\rangle + \underbrace{K(V - E_n^{(1)})|\psi_n^{(0)}\rangle}$

$KV|\psi_n^{(0)}\rangle - E_n^{(1)} \underbrace{K|\psi_n^{(0)}\rangle}_{Kv=0} = 0$

Expansão de $|\psi_n\rangle$ já contém termos de ordem 0: $c = 0$

$|\psi_n^{(1)}\rangle = KV|\psi_n^{(0)}\rangle$

$\hookrightarrow$ $\boxed{|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle\psi_k^{(0)}|V|\psi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |\psi_k^{(0)}\rangle}$

→ Levando em conta agora termos de até 2ª ordem:

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_n^{(1)} \rangle = \langle \psi_n^{(0)} | VKV | \psi_n^{(0)} \rangle$$

$$= \sum_{k \neq n} \frac{\langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_k^{(0)} \rangle \langle \psi_k^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_n^{(k)}} \rightarrow \boxed{E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}}$$

---

4 Exemplos

i) Efeito Stark:

- Perturbação: $\hat{V} = e\mathcal{E}\hat{z}$
- base: $\{|\psi_{200}\rangle, |\psi_{211}\rangle, |\psi_{210}\rangle, |\psi_{21-1}\rangle\}$ geral: $|\psi_{nlm}\rangle$

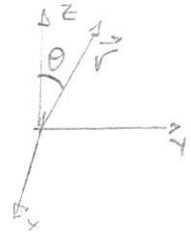
Matriz da Perturbação: $\begin{cases} \langle \psi_{2l'm'} | \hat{z} | \psi_{2lm} \rangle = \delta_{mm'} \langle \psi_{2l'm} | \hat{z} | \psi_{2lm} \rangle \\ \langle \psi_{nlm} | \hat{z} | \psi_{2lm} \rangle = 0 \quad \text{(simetria)} \end{cases}$

$$H = \begin{pmatrix} E_2^{(0)} & & & 0 \\ & E_2^{(0)} & & \\ & & E_2^{(0)} & \\ 0 & & & E_2^{(0)} \end{pmatrix} + \begin{array}{c} \\ \langle 200| \\ \langle 211| \\ \langle 210| \\ \langle 21-1| \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{cccc} |200\rangle & |211\rangle & |210\rangle & |21-1\rangle \end{array} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & B & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ B^* & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{array}$$

Estado: $|nlm\rangle$; $\langle \vec{r} | nlm \rangle = R(\vec{r}) Y_l^m(\theta, \varphi)$

$n = 2$ $\quad |200\rangle \rightarrow 1s$ $\quad \cdot E_2^{(0)} = \frac{-13{,}4}{4}$ eV

$\left.\begin{array}{l} |211\rangle \\ |210\rangle \\ |21-1\rangle \end{array}\right\} \rightarrow 2p$ $\quad \cdot H_1 = e\mathcal{E}z, \quad z = r\cos\theta$



$$\underset{\substack{\parallel \\ r\cos\theta}}{\langle nlm | z | nlm \rangle} = \left(\int R_{nl}^2(\vec{r})\, r^3\, d^3r \right) \left(\int |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 \cos\theta \underset{\substack{\uparrow \\ \operatorname{sen}\theta\, d\theta\, d\varphi}}{d\Omega} \right) = 0$$

$$\langle n l m' | \underbrace{[L_z, Z]}_{L_z Z - Z L_z} | n l m \rangle = 0 \quad \text{pois } L_z \text{ e } Z \text{ comutam!}$$

$$\hbar (m - m') \langle n l' m' | n l m \rangle = 0$$

$$0 \text{ se } m' \neq m$$

Matriz:

$$H = \begin{pmatrix} E_2^{(0)} & 0 & A e \mathcal{E} & 0 \\ 0 & E_2^{(0)} & 0 & 0 \\ e \mathcal{E} A^* & 0 & E_2^{(0)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_2^{(0)} \end{pmatrix}$$

$$A = \langle 200 | \hat{z} | 210 \rangle = \langle 200 | \hat{r} \cos\theta | 210 \rangle = \cos\theta \langle 200 | \hat{r} | 210 \rangle$$

$\uparrow$ $|n \rangle m \rangle$

$$A = \left(\int d^3r \, R_{20}^*(r) R_{21} \, r^3 \right) \left(\int d\theta \, d\varphi \, \cos\theta \, Y_2^{*0}(\theta,\varphi) \, Y_2^1(\theta,\varphi) \right)$$

- $R_{20}(r) = \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} 2 \left(1 - \frac{1}{2}\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{1}{2}\frac{Zr}{a_0}}$
- $Y_2^0(\theta,\varphi) = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$
- $Y_2^1(\theta,\varphi) = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin\theta \cos\theta \, e^{i\varphi}$
- $R_{21}(r) = \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{1}{2}\frac{Zr}{a_0}}$

$$A = \boxed{3a_0}$$

- Truque: Reescrever a Hamiltoniana:

$$H = \begin{array}{c} \begin{array}{cccc} |200\rangle & |210\rangle & |211\rangle & |21-1\rangle \end{array} \\ \begin{pmatrix} E_2^{(0)} & A e \mathcal{E} & 0 & 0 \\ A^* e \mathcal{E} & E_2^{(0)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_2^{(0)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_2^{(0)} \end{pmatrix} \end{array}$$

Diagonalizar somente o bloco superior!

$$\boxed{E_{2+}^{(0)} = E_2^{(0)} + 3 a e \mathcal{E} \rightarrow |\Psi_{2+}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|200\rangle + |210\rangle \right]}$$

$$\boxed{E_{2-}^{(0)} = E_2^{(0)} - 3 e a \mathcal{E} \rightarrow |\Psi_{2-}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|200\rangle - |210\rangle \right]}$$

Esquema:

4 $\longrightarrow$ 2