

V) Métodos de Aproximação

Até o presente momento só tratamos de problemas exatamente solúveis, exceto pela aproximação semi-clássica, ou seja, pelo método WKB. Como vimos, as simetrias do problema são fundamentais na determinação dos seus autoestados e autovalores de energia.

Entretanto, o que ocorre na esmagadora maioria dos sistemas físicos é que não sabemos como resolver exatamente o problema de evolução temporal de $|\psi(t)\rangle$

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle \quad (\text{V.1})$$

ou ainda, caso $H \neq H(t)$ (estados estacionários), o problema de auto valores

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (\text{V.2})$$

mesmo após termos levado em consideração as simetrias do problema.

Nosso objetivo nesta 2ª parte do nosso curso é desenvolver algumas técnicas para que possamos resolver (V.1) ou (V.2) em algumas circunstâncias particulares.

Os métodos que pretendemos abordar no que segue são; a teoria das perturbações independentes e dependentes do tempo, o método variacional e a correção ao teorema adiabático. A aproximação WKB já foi vista no 1º curso e não será repetida nesta segunda parte do curso de mecânica quântica.

V.1) Teoria da perturbação independente do tempo:

Caso não-degenerado

O primeiro tipo de problema que estaremos interessados consiste em uma hamiltoniana que pode ser escrita como

$$H = H_0 + \lambda W \quad (\text{V1.1})$$

onde H_0 é uma hamiltoniana cujos autoestados e autoenergias correspondentes são conhecidos, W é uma parte da hamiltoniana que não sabemos tratar e λ é um parâmetro adimensional tal que $\lambda \ll 1$. Um exemplo é o átomo de hidrogênio quando levamos em conta a interação spin-órbita. Neste caso H_0 é a hamiltoniana usual do átomo, enquanto que $W = \xi(\mathbf{r})\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ e $\lambda \propto (e^2/\hbar c)^2$. A esta particular combinação de parâmetros dá-se o nome de *constante de estrutura fina* que é denotada por $\alpha \equiv e^2/\hbar c$ e cujo valor numérico é $\alpha \approx 1/137$. Então, $\lambda \propto \alpha^2 \ll 1$.

Nosso problema é, então, determinar os autoestados de H assim como suas autoenergias

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad (\text{V1.2})$$

quando sabemos que

$$H_0|\varphi_n\rangle = \epsilon_n|\varphi_n\rangle \quad (\text{V1.3})$$

onde $|\varphi_n\rangle$ e ϵ_n são conhecidos.

Como $|\psi_n\rangle = |\psi_n(\lambda)\rangle$ e $E_n = E_n(\lambda)$ devemos tentar uma solução da forma

$$|\psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \quad (\text{V1.4})$$

e

$$E_n = \epsilon_n + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (\text{V1.5})$$

para, então, determinar $|\psi_n^{(1)}\rangle$, $|\psi_n^{(2)}\rangle$ etc. e $E_n^{(1)}$, $E_n^{(2)}$ etc. Aqui, estamos assumindo que os estados $|\varphi_n\rangle$ são não-degenerados. O caso degenerado será tratado mais tarde.

A estratégia usada para a determinação de $E_n^{(1)}$ e $|\psi_n^{(1)}\rangle$ pode ser também usada para os termos de ordem k em λ . Vamos reescrever a (V1.11) como

$$(H_0 - \epsilon_n) |\psi_n^{(k)}\rangle = (E_n^{(1)} - W) |\psi_n^{(k-1)}\rangle + E_n^{(2)} |\psi_n^{(k-2)}\rangle \dots + E_n^{(k)} |\varphi_n\rangle \quad (\text{V1.18})$$

Multiplicando à esquerda por $\langle\varphi_n|$ e usando as relações de ortogonalidade decorrentes de (V1.6) temos

$$E_n^{(k)} = \langle\varphi_n|W|\psi_n^{(k-1)}\rangle \quad (\text{V1.19})$$

Portanto, conhecendo a contribuição $|\psi_n^{(k-1)}\rangle$ para $|\psi_n\rangle$ podemos determinar $E_n^{(k)}$ através de (V1.19).

Agora, escrevendo $E_n^{(k)}$ como em (V1.19) e $W|\psi_n^{(k-1)}\rangle$ como $W|\psi_n^{(k-1)}\rangle = \sum_{m'} |\varphi_{m'}\rangle \langle\varphi_{m'}|W|\psi_n^{(k-1)}\rangle$ (V1.20)

podemos reescrever a (V1.18) como

$$(H_0 - \epsilon_n) |\psi_n^{(k)}\rangle = - \sum_{m' \neq n} \langle\varphi_{m'}|W|\psi_n^{(k-1)}\rangle |\varphi_{m'}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(k-1)}\rangle + \dots + E_n^{(k-1)} |\psi_n^{(1)}\rangle \quad (\text{V1.21})$$

Multiplicando (V1.21) à esquerda por $\langle\varphi_m|$ teremos (para $m \neq n$)

$$\langle\varphi_m|\psi_n^{(k)}\rangle = \frac{1}{\epsilon_n - \epsilon_m} \left\{ \langle\varphi_m|W|\psi_n^{(k-1)}\rangle - E_n^{(1)} \langle\varphi_m|\psi_n^{(k-1)}\rangle - \dots - E_n^{(k-1)} \langle\varphi_m|\psi_n^{(1)}\rangle \right\} \quad (\text{V1.22})$$

Por outro lado, sabemos que

$$|\psi_n^{(k)}\rangle = \sum_{m \neq n} \langle\varphi_m|\psi_n^{(k)}\rangle |\varphi_m\rangle \quad (\text{V1.23})$$

onde $m \neq n$ em decorrência de (V1.6). Então, por (V1.22) e (V1.23) podemos escrever $|\psi_n^{(k)}\rangle$ em função dos $|\varphi_m\rangle$'s uma vez conhecidos $|\psi_n^{(1)}\rangle, |\psi_n^{(2)}\rangle, \dots, |\psi_n^{(k-1)}\rangle$ que, por sua vez também podem ser escritos em função dos $|\varphi_m\rangle$'s.

Como exemplo vamos calcular $E_n^{(2)}$ e $|\psi_n^{(2)}\rangle$. Com o auxílio da (V1.19) e da (V1.15) temos

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \langle\varphi_n|W|\psi_n^{(1)}\rangle \\ &= \langle\varphi_n|W| \sum_{m \neq n} \frac{\langle\varphi_m|W|\varphi_n\rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} |\varphi_m\rangle \\ &= \sum_{m \neq n} \frac{\langle\varphi_n|W|\varphi_m\rangle \langle\varphi_m|W|\varphi_n\rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \quad (\text{V1.24}) \end{aligned}$$

Por outro lado, se $k = 2$ a (V1.22) nos dá

$$\langle\varphi_m|\psi_n^{(2)}\rangle = \frac{1}{\epsilon_n - \epsilon_m} \left\{ \langle\varphi_m|W|\psi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(1)} \langle\varphi_m|\psi_n^{(1)}\rangle \right\} \quad \text{para } n \neq m \quad (\text{V1.25})$$

Usando, então, (V1.13) e (V1.14) em (V1.25) temos pela (V1.23)

$$|\psi_n^{(2)}\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{k \neq n} \frac{\langle\varphi_m|W|\varphi_k\rangle \langle\varphi_k|W|\varphi_n\rangle}{(\epsilon_n - \epsilon_m)(\epsilon_n - \epsilon_k)} |\varphi_m\rangle - \sum_{m \neq n} \frac{\langle\varphi_m|W|\varphi_n\rangle \langle\varphi_n|W|\varphi_n\rangle}{(\epsilon_n - \epsilon_m)^2} |\varphi_m\rangle \quad (\text{V1.26})$$

Agora, que já somos capazes de escrever as correções a ϵ_n e $|\varphi_n\rangle$ em qualquer ordem no acoplamento λ , vamos tratar da normalização de $|\psi_n\rangle$. Queremos encontrar a constante de normalização que nos leve a $\langle\bar{\psi}_n|\bar{\psi}_n\rangle = 1$, onde

$$|\bar{\psi}_n\rangle \equiv Z^{1/2} |\psi_n\rangle \quad (\text{V1.27})$$

Então, Z deve ser tal que

$$\langle \bar{\psi}_n | \bar{\psi}_n \rangle = Z \langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1$$

ou

$$Z = \langle \psi_n | \psi_n \rangle^{-1} \quad (\text{V1.28})$$

Multiplicando os dois lados de (V1.27) por $\langle \varphi_n |$ temos

$$\langle \varphi_n | \bar{\psi}_n \rangle = Z^{1/2} \quad (\text{V1.29})$$

Vamos calcular Z até 2ª ordem em λ . Usando a expansão de $|\psi_n\rangle$ em (V1.28) podemos reescrevê-la como

$$\begin{aligned} Z &= \left\{ \left[\langle \varphi_n | + \lambda \langle \psi_n^{(1)} | + \lambda^2 \langle \psi_n^{(2)} | \right] \left[| \varphi_n \rangle + \lambda | \psi_n^{(1)} \rangle + \lambda^2 | \psi_n^{(2)} \rangle \right] \right\}^{-1} \\ &= \left[1 + \lambda^2 \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \dots \right]^{-1} \quad (\text{V1.30}) \end{aligned}$$

Usando a (V1.15)

$$\begin{aligned} Z &= \left\{ 1 + \lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \varphi_m | W | \varphi_n \rangle|^2}{(\epsilon_n - \epsilon_m)^2} + \dots \right\}^{-1} \\ &\approx 1 - \lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \varphi_m | W | \varphi_n \rangle|^2}{(\epsilon_n - \epsilon_m)^2} \quad (\text{V1.31}) \end{aligned}$$

Mas, esta expansão pode ainda ser escrita como

$$\begin{aligned} Z &\approx \frac{\partial}{\partial \epsilon_n} \left\{ \epsilon_n + \lambda \langle \varphi_n | W | \varphi_n \rangle + \lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \varphi_n | W | \varphi_m \rangle|^2}{(\epsilon_n - \epsilon_m)^2} \right\} \\ &= \frac{\partial E_n}{\partial \epsilon_n} \quad (\text{V1.32}) \end{aligned}$$

Este resultado, apesar de ter sido mostrado apenas até $\mathcal{O}(\lambda^2)$, é, na verdade, válido em todas as ordens do parâmetro perturbativo.

Então, a probabilidade de observarmos o estado normalizado $|\bar{\psi}_n\rangle$ no estado $|\varphi_n\rangle$ é dada por

$$\begin{aligned} |\langle \varphi_n | \bar{\psi}_n \rangle|^2 &= Z \\ &= \frac{\partial E_n}{\partial \epsilon_n} \quad (\text{V1.33}) \end{aligned}$$

Exemplos

i) Oscilador harmônico perturbado por uma força constante

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 - Fq$$

então

$$H = \hbar\omega \left[\frac{1}{2} \left(\frac{p}{p_0} \right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{q}{q_0} \right)^2 - \frac{Fq_0}{\hbar\omega} \left(\frac{q}{q_0} \right) \right]$$

onde $q_0 \equiv \sqrt{\hbar/m\omega}$ (meia largura do estado fundamental $\psi_0(x)$) e $p_0 \equiv \sqrt{m\hbar\omega}$. A condição de validade da teoria de perturbação é $Fq_0/\hbar\omega \ll 1$. Escrevendo q e p em termos dos operadores de criação e destruição, $a = \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{q}{q_0} + \frac{i}{\sqrt{2}}\frac{p}{p_0}$ e $a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{q}{q_0} - \frac{i}{\sqrt{2}}\frac{p}{p_0}$, temos

$$q = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a + a^\dagger)$$

e

$$p = -i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} (a - a^\dagger)$$

e, portanto:

$$H = \left(a^\dagger a + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - F\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a + a^\dagger) \quad (\text{V1.35})$$

Os únicos elementos de V não nulos, são:

$$\begin{aligned} \langle n|V|n+1\rangle &= -F\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left\{ \langle n|a|n+1\rangle + \underbrace{\langle n|a^\dagger|n+1\rangle}_{=0} \right\} \\ &= -F \left[\frac{\hbar(n+1)}{2m\omega} \right]^{1/2} \quad (\text{V1.36}) \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} \langle n|V|n-1\rangle &= -F\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left\{ \underbrace{\langle n|a|n-1\rangle}_{=0} + \langle n|a^\dagger|n-1\rangle \right\} \\ &= -F \left[\frac{\hbar n}{2m\omega} \right]^{1/2} \quad (\text{V1.37}) \end{aligned}$$

o que implica que, em 1ª ordem na perturbação,

$$E_n^{(1)} = \langle n|q|n\rangle = 0.$$

A correção em 2ª ordem nos dá,

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \sum_{k \neq n} \frac{|\langle n|V|k\rangle|^2}{\epsilon_n - \epsilon_k} \\ &= \frac{|\langle n|V|n+1\rangle|^2}{-\hbar\omega} + \frac{|\langle n|V|n-1\rangle|^2}{\hbar\omega} \\ &= \frac{F^2 n}{2m\omega^2} - \frac{F^2 (n+1)}{2m\omega^2} \\ &= -\frac{F^2}{2m\omega^2} \quad (\text{V1.38}) \end{aligned}$$

independente de n e os demais termos irão se anular.

Na verdade este problema é um caso muito particular de um problema exatamente solúvel. Podemos reescrever (V1.34) como

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \left(q - \frac{F}{m\omega^2} \right)^2 - \frac{F^2}{2m\omega^2} \quad (\text{V1.39})$$

onde o último termo nada mais é que a correção (V1.38). Portanto, todos os níveis ϵ_n são corrigidos por um fator constante $-F^2/2m\omega^2$.

Os auto estados corrigidos também podem ser encontrados exatamente através de uma translação de q por $F/m\omega^2$. Então;

$$|\bar{\psi}_n\rangle = \exp -i\frac{p}{\hbar} \frac{F}{m\omega^2} |n\rangle \quad (\text{V1.40})$$

que já estão obviamente normalizados. Esta mesma expressão pode ser obtida através de teoria de perturbações (equações (V1.22) e (V1.23)) que nos dá

$$|\bar{\psi}_n^{(1)}\rangle = -\frac{iFp}{\hbar m\omega^2}|n\rangle, |\bar{\psi}_n^{(2)}\rangle = -\frac{(Fp)^2}{(\hbar m\omega^2)^2}|n\rangle, \text{ etc.} \quad (\text{V1.41})$$

ou seja, os termos resultantes da expansão da exponencial (V1.40) em séries de potências.

ii)

Polarização eletrostática e o momento de dipolo elétrico

Vamos considerar um elétron ligado num átomo sujeito a um campo elétrico externo \mathbf{E} ($|\mathbf{E}| = \text{constante} = E$). A energia potencial eletrostática devida à presença de \mathbf{E} é

$$V(\mathbf{r}) = -e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}. \quad (\text{V1.42}) \quad (e = -|e|)$$

A energia deste elétron até 2^a ordem em teoria de perturbação é

$$E_n = \epsilon_n - e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}_{nn} + e^2 \sum_{k \neq n} \frac{(\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}_{nk})(\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}_{kn})}{\epsilon_n - \epsilon_k} \quad (\text{V1.43})$$

onde $\mathbf{r}_{nk} \equiv \langle \varphi_n | \mathbf{r} | \varphi_k \rangle$ e os $|\varphi_n\rangle$ são os auto estados atômicos ($E = 0$). Obviamente esta expansão só é válida quando a energia potencial eletrostática devida a \mathbf{E} é muito menor que a energia potencial eletrostática interna do átomo. Como o campo no interior do átomo é da ordem de $\epsilon_0/|e|a \approx 10^{10}$ volts/metro, esta condição é sempre satisfeita.

Devido a \mathbf{r} ser um operador com paridade bem definida, $\pi \mathbf{r} \pi = -\mathbf{r}$, o termo de 1^a ordem se anula sempre que $|\varphi_n\rangle$ tenha também paridade definida. No caso do potencial Coulombiano, os estados excitados são degenerados e esta degenerescência nos permite criar combinações lineares que não tenham paridade bem definida. Neste caso, como veremos mais tarde (teoria da perturbação degenerada), podem existir efeitos de 1^a ordem. A correção aos níveis de energia num campo externo é chamada de *efeito Stark*. No caso não-degenerado temos apenas o chamado *efeito Stark quadrático*.

Tomando $\mathbf{E} = E\hat{z}$ podemos reescrever a (V1.43) como

$$E_n \approx \epsilon_n + e^2 E^2 \sum_{k \neq n} \frac{|z_{nk}|^2}{\epsilon_n - \epsilon_k}. \quad (\text{V1.44})$$

Outra grandeza que a teoria de perturbação nos permite calcular é o momento de dipolo elétrico do átomo. Como sabemos o momento de dipolo é dado por $\mathbf{p} = e\mathbf{r}$. Então, em um estado estacionário temos em ordem mais baixa na perturbação o momento de dipolo estático dado por

$$\begin{aligned} \mathbf{p} &= \mathbf{p}_0 \\ &= e\mathbf{r}_{nn} \\ &= e \int d^3r \mathbf{r} |\varphi_n(\mathbf{r})|^2 \end{aligned} \quad (\text{V1.45})$$

que obviamente se anula quando $\varphi_n(\mathbf{r})$ tem paridade bem definida. A aproximação pode ser melhorada se substituirmos $\varphi_n(\mathbf{r}) \rightarrow \psi_n(\mathbf{r})$ dado por

$$\begin{aligned} \psi_n(\mathbf{r}) &\cong \varphi_n(\mathbf{r}) + \psi_n^{(1)}(\mathbf{r}) \\ &= \varphi_n(\mathbf{r}) - \sum_{k \neq n} \frac{\langle \varphi_k | e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E} | \varphi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_k} \varphi_k(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (\text{V1.46})$$

ou

$$\psi_n(\mathbf{r}) \approx \varphi_n(\mathbf{r}) - \sum_{k \neq n} \frac{e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}_{kn}}{\epsilon_n - \epsilon_k} \varphi_k(\mathbf{r})$$

Assim, teremos

$$|\varphi_n|^2 \rightarrow |\psi_n|^2 = |\varphi_n|^2 - e\varphi_n^*(\mathbf{r}) \sum_{k \neq n} \frac{\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}_{kn}}{\epsilon_n - \epsilon_k} \varphi_k(\mathbf{r}) - e\varphi_n(\mathbf{r}) \sum_{k \neq n} \frac{\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}_{kn}}{\epsilon_n - \epsilon_k} \varphi_k^*(\mathbf{r}) \quad (\text{V1.47})$$

que implica em

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_0 - e^2 \sum_{k \neq n} \frac{(\mathbf{r}_{nk} \mathbf{r}_{kn} + \mathbf{r}_{kn} \mathbf{r}_{nk})}{\epsilon_n - \epsilon_k} \cdot \mathbf{E}, \quad (\text{V1.48})$$

ou ainda

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_0 + \mathbf{p}_1,$$

onde

$$\mathbf{p}_1 = \overleftarrow{\alpha} \cdot \mathbf{E}$$

sendo

$$\overleftarrow{\alpha} \equiv e^2 \sum_{k \neq n} \frac{\mathbf{r}_{nk} \mathbf{r}_{kn} + \mathbf{r}_{kn} \mathbf{r}_{nk}}{\epsilon_k - \epsilon_n} \quad (\text{V1.49})$$

o tensor de polarizabilidade do estado n . Em particular, a energia corrigida do estado $\psi_n(\mathbf{r})$ (V1.45) pode ser escrita como

$$E_n = \epsilon_n - \mathbf{E} \cdot \mathbf{p}_0 - \frac{1}{2} \mathbf{E} \cdot \overleftarrow{\alpha} \cdot \mathbf{E}. \quad (\text{V1.50})$$

Então, para que possamos, finalmente, calcular E_n ou $\overleftarrow{\alpha}$ precisamos efetuar o somatório sobre estados intermediários,

$$\sum_{k \neq n} \frac{|z_{nk}|^2}{\epsilon_n - \epsilon_k}. \quad (\text{V1.51})$$

Vamos resolver o exemplo explícito do estado fundamental do átomo de hidrogênio, $n = 0$. Vamos assumir que o resultado da operação $z|0\rangle$ possa ser escrito como

$$\left. \begin{aligned} z|0\rangle &= FH_0 - H_0F|0\rangle \\ &= [F, H_0]|0\rangle \end{aligned} \right\} \quad (\text{V1.52})$$

Então,

$$\begin{aligned} z_{k0} &= \langle k|z|0\rangle \\ &= \langle k|FH_0 - H_0F|0\rangle \\ &= (\epsilon_0 - \epsilon_k) \langle k|F|0\rangle \end{aligned} \quad (\text{V1.53})$$

e

$$\begin{aligned} \sum_{k \neq 0} \frac{|z_{k0}|^2}{\epsilon_0 - \epsilon_k} &= \sum_{k \neq 0} \langle 0|z|k\rangle \langle k|F|0\rangle \\ &= \langle 0|zF|0\rangle - \langle 0|z|0\rangle \langle 0|F|0\rangle \end{aligned} \quad (\text{V1.54})$$

Assumindo que $F = F(\mathbf{r})$ podemos encontrar a equação diferencial obedecida por esta função se escrevermos a (V1.52) na representação de coordenadas. A solução desta equação é

$$F(\mathbf{r}) = -\frac{ma}{\hbar^2} \left(\frac{r}{2} + a \right) z, \quad (\text{V1.55})$$

onde a é o raio de Bohr. Agora, usando a (V1.54) e lembrando que $\langle 0|z|0\rangle = 0$, teremos

$$\sum_{k \neq 0} \frac{|z_{k0}|^2}{\epsilon_0 - \epsilon_k} = -\frac{ma}{\hbar^2} \langle 0| \left(\frac{r}{2} + a \right) z^2 |0\rangle \quad (\text{V1.56})$$

Podemos, agora, usar que dado $f(r)$ qualquer, onde $r \equiv |\mathbf{r}|$, temos

$$\begin{aligned} \langle 0|f(r)z^2|0\rangle &= \langle 0|f(r)y^2|0\rangle \\ &= \langle 0|f(r)x^2|0\rangle \\ &= \frac{1}{3} \langle 0|f(r)r^2|0\rangle \end{aligned} \quad (\text{V1.57})$$

que quando aplicada em (V1.56) resulta em

$$\sum_{k \neq 0} \frac{|z_{ok}|^2}{\epsilon_0 - \epsilon_k} = -\frac{ma}{3\hbar^2} \left\{ \frac{1}{2} \langle r^3 \rangle_0 + a \langle r^2 \rangle_0 \right\} \quad (\text{V1.58})$$

Mas,

$$\begin{aligned} \langle r^n \rangle_0 &= \frac{1}{\pi a^3} \int_{\Omega} d\Omega \int_0^{\infty} r^{n+2} \exp -\frac{2r}{a} dr \\ &= \frac{a^n}{2^{n+1}} (n+2)! \quad (\text{V1.59}) \end{aligned}$$

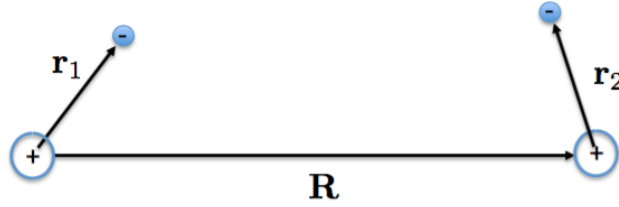
que implica finalmente em (lembrando que $\epsilon_0 = -\frac{e^2}{2a}$)

$$E_0 \cong -\frac{e^2}{2a} - \frac{9}{4} a^3 E^2 \quad (\text{V1.60})$$

iii)

Interação de Van der Waals

Vamos agora calcular a energia de interação entre dois átomos separados por uma distância R .



Neste caso o potencial eletrostático é dado por

$$V = e^2 \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} - \frac{1}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_2|} - \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_1|} \right] \quad (\text{V1.61})$$

onde assumimos que os átomos são representados por um caroço (elétrons das camadas internas + núcleo) de carga positiva efetiva $|e|$ e um elétron adicional (carga negativa e). As posições dos elétrons relativas aos seus núcleos são \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 , respectivamente. Quando $R \gg a$ (raio de Bohr) podemos expandir (V1.61) em potências de \mathbf{r}_1/R e \mathbf{r}_2/R . O primeiro termo não nulo é de 2ª ordem

$$\begin{aligned} V &\approx -e^2 (\mathbf{r}_1 \cdot \nabla) (\mathbf{r}_2 \cdot \nabla) \frac{1}{R} \\ &= e^2 \left[\frac{\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2}{R^3} - \frac{3(\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{R})(\mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{R})}{R^5} \right], \quad (\text{V1.62}) \end{aligned}$$

que é exatamente a interação entre dois dipolos separados por uma distância R . Tomando \mathbf{R} na direção \hat{z} teremos

$$V \approx \frac{e^2}{R^3} (x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2). \quad (\text{V1.63})$$

Suponhamos que na ausência de interação o átomo 1 esteja no estado $|n_1\rangle$ e o átomo 2 no estado $|n_2\rangle$. A energia do sistema não perturbado é, então, $E(R) = \epsilon_{n_1} + \epsilon_{n_2}$. Em 1ª ordem no potencial dipolo-dipolo (V1.62) teremos

$$\begin{aligned} E(R) &= \epsilon_{n_1} + \epsilon_{n_2} + \langle n_1 n_2 | V | n_1 n_2 \rangle \\ &= \epsilon_{n_1} + \epsilon_{n_2} + \frac{e^2}{R^3} [\langle n_1 | x_1 | n_1 \rangle \langle n_2 | x_2 | n_2 \rangle + \langle n_1 | y_1 | n_1 \rangle + \langle n_2 | y_2 | n_2 \rangle - 2 \langle n_1 | z_1 | n_1 \rangle \langle n_2 | z_2 | n_2 \rangle] \quad (\text{V1.64}) \end{aligned}$$

Novamente, se $|n_1\rangle$ e $|n_2\rangle$ têm paridades definidas a correção de 1ª ordem é nula. Em 2ª ordem teremos

$$E^{(2)}(R) = \frac{e^4}{R^6} \sum_{m_1 m_2 \neq n_1 n_2} \frac{|\langle n_1 n_2 | x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2 | m_1 m_2 \rangle|^2}{\epsilon_{n_1} + \epsilon_{n_2} - \epsilon_{m_1} - \epsilon_{m_2}} \quad (\text{V1.65})$$

Daqui, vemos que se $|n_1\rangle$ e $|n_2\rangle$ são os estados fundamentais de 1 e 2 a (V1.65) é negativa. Definindo, então,

$$\xi \equiv \frac{e^2}{a^5} \sum_{m_1 m_2} \frac{|\langle n_1 n_2 | x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2 | m_1 m_2 \rangle|^2}{\epsilon_{m_1} + \epsilon_{m_2} - \epsilon_{n_1} - \epsilon_{n_2}} \quad (\text{V1.66})$$

teremos

$$E(R) \approx \epsilon_{n_1} + \epsilon_{n_2} - \frac{e^2}{a} \left(\frac{a}{R}\right)^6 \xi \quad (\text{V1.67})$$

O cálculo detalhado de ξ se $|n_1\rangle$ e $|n_2\rangle$ são estados fundamentais nos dá $\xi \approx 6.5$ (no caso do átomo de hidrogênio).

Caso degenerado

Como vimos anteriormente, a teoria de perturbação é, essencialmente, uma expansão em termos que dependem de $\epsilon \langle \varphi_m | W | \varphi_n \rangle / (\epsilon_n - \epsilon_m)$. Quando $W_{mn} \neq 0$, mas $\epsilon_n = \epsilon_m$, a expansão não converge. Temos, então, que generalizar o processo para o caso degenerado.

Suponha que temos estados $|n_i\rangle$ tais que

$$H_0 |n_i\rangle = \epsilon_n |n_i\rangle \quad i = 1, \dots, g_n \quad (\text{V1.68})$$

onde g_n é o grau de degenerescência do subespaço correspondente a ϵ_n . Neste caso, se $\langle n_i | W | n_j \rangle = W_{ij}^{(n)} \neq 0$ a expansão perturbativa não converge pois $W_{ij}^{(n)} \neq 0$ mas $\epsilon_n^{(i)} = \epsilon_n^{(j)} = \epsilon_n$.

Entretanto, podemos formar combinações lineares dos estados $|n_i\rangle$, que denotamos por

$$|\tilde{n}_i\rangle = \sum_j |n_j\rangle \langle n_j | \tilde{n}_i \rangle \equiv \sum_j U_{ji}^{(n)} |n_j\rangle \quad (\text{V1.69})$$

tais que $\widetilde{W}_{ij}^{(n)} \equiv \langle \tilde{n}_i | W | \tilde{n}_j \rangle = 0$ ($i \neq j$) e ainda $\tilde{\epsilon}_n^{(i)} = \tilde{\epsilon}_n^{(j)}$. Neste caso tanto o numerador $\widetilde{W}_{ij}^{(n)}$ como o denominador $\tilde{\epsilon}_n^{(i)} = \tilde{\epsilon}_n^{(j)}$ anulam-se. Então a nova base (ortonormal) $\{|\tilde{n}_i\rangle\}$ diagonaliza a hamiltoniana de interação W . Para mostrar este resultado devemos construir a matriz

$$W_{ij}^{(n)} = \begin{bmatrix} \langle n_1 | W | n_1 \rangle & \langle n_1 | W | n_2 \rangle & \cdots & \langle n_1 | W | n_{g_n} \rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle n_{g_n} | W | n_1 \rangle & \langle n_{g_n} | W | n_2 \rangle & \cdots & \langle n_{g_n} | W | n_{g_n} \rangle \end{bmatrix}. \quad (\text{V1.70})$$

Suponha que os $U_{ij}^{(n)}$ são tais que

$$\sum_j W_{ij}^{(n)} U_{jk}^{(n)} = E_k^{(n)} U_{ik}^{(n)}, \quad (\text{V1.71})$$

onde os $E_k^{(n)}$ são os autovalores do problema e $U_{ik}^{(n)}$ são tais que

$$\sum_i \left| U_{ik}^{(n)} \right|^2 = 1. \quad (\text{V1.72})$$

Multiplicando a (V1.71) por $U_{il}^{(n)*}$ e somando em i temos

$$\begin{aligned} \sum_{ij} U_{il}^{(n)*} W_{ij}^{(n)} U_{jk}^{(n)} &= E_k^{(n)} \sum_i U_{il}^{(n)*} U_{ik}^{(n)} \\ &= E_l^{(n)} \delta_{kl} \quad (\text{V1.73}) \end{aligned}$$

porque os $U_{ik}^{(n)}$ são componentes dos autovetores de uma matriz hermitiana $g_n \times g_n$.

Então os estados $|\tilde{n}_i\rangle = \sum_j U_{ji}^{(n)} |n_j\rangle$ são tais que

$$\langle \tilde{n}_i | W | \tilde{n}_j \rangle = E_i^{(n)} \delta_{ij} \quad (\text{V.1.74})$$

o que implica em $E_i^{(n)} = \langle \tilde{n}_i | W | \tilde{n}_i \rangle$.

Desta forma os estados $|\tilde{n}_i\rangle$, quando sujeitos a uma perturbação λW evoluem para $|N_i\rangle$ que, até 1ª ordem em λ , são dados por

$$|N_i\rangle = |\tilde{n}_i\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} |m\rangle \frac{\langle m | W | \tilde{n}_i \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m}, \quad (\text{V.1.75})$$

enquanto que as energias perturbadas são, até 2ª ordem em λ , dadas por

$$E_i^{(n)} = \epsilon_n + \lambda \langle \tilde{n}_i | W | \tilde{n}_i \rangle + \lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m | W | \tilde{n}_i \rangle|^2}{\epsilon_n - \epsilon_m}. \quad (\text{V.1.76})$$

Exemplos

i) Efeito Stark linear

Vamos considerar o efeito de um campo elétrico aplicado a um átomo de hidrogênio nos estados de $n = 2$. Como sabemos, esses estados têm degenerescência $g_2 = 4$ se desprezarmos o spin. Os quatro estados de $n = 2$ são

$$|2S_0\rangle, \quad |2P_1\rangle, \quad |2P_0\rangle, \quad \text{and} \quad |2P_{-1}\rangle, \quad (\text{V.1.77})$$

e tomando o campo elétrico na direção $\hat{\mathbf{z}}$ temos $\lambda W = eEz$. Convém notar que neste exemplo consideraremos $e = |e|$ e $|\mathbf{E}| = E$.

Esta forma da hamiltoniana de interação nos dá diretamente que os elementos de matriz de λW entre estados de diferentes componentes de L_z devem se anular. Isto é devido ao fato de que $[z, L_z] = 0$, o que implica em

$$0 = \langle m | [eEz, L_z] | n \rangle = eE \langle m | z L_z | n \rangle - eE \langle m | L_z z | n \rangle. \quad (\text{V.1.78})$$

Então, se $|n\rangle$ e $|m\rangle$ são autoestados de L_z tais que $L_z |m\rangle = m\hbar |m\rangle$ e $L_z |n\rangle = n\hbar |n\rangle$, e $m \neq n$ temos;

$$n \langle m | z | n \rangle - m \langle m | z | n \rangle = 0 \Rightarrow \langle m | z | n \rangle = 0, \quad (\text{V.1.79})$$

e os elementos de matriz não nulos de eEz são apenas aqueles entre estados de mesma projeção do momento angular na direção $\hat{\mathbf{z}}$. Por outro lado, devido a z ser um operador ímpar por paridade, os elementos de matriz $\langle nlm | z | nlm \rangle = 0$ e, portanto, os únicos elementos de matriz que nos interessam são

$$\begin{bmatrix} 0 & \langle 2P_0 | eEz | 2S_0 \rangle \\ \langle 2S_0 | eEz | 2P_0 \rangle & 0 \end{bmatrix}. \quad (\text{V.1.80})$$

Na representação de coordenadas temos

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | 2S_0 \rangle &= R_{20}(r) Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{1}{2a} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a} \right) \exp\left(-\frac{r}{2a}\right) \quad e \\ \langle \mathbf{r} | 2P_0 \rangle &= R_{21}(r) Y_1^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{1}{2a} \right)^{3/2} \left(\frac{r}{a} \right) \cos \theta \exp\left(-\frac{r}{2a}\right), \end{aligned}$$

o que nos dá

$$\begin{aligned} \langle 2P_0 | eEz | 2S_0 \rangle &= \langle 2S_0 | eEz | 2P_0 \rangle^* \\ &= eE \iiint z R_{21}(r) Y_1^{0*}(\theta, \varphi) R_{20}(r) Y_0^0(\theta, \varphi) r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\varphi = -3a, \quad (\text{V.1.81}) \end{aligned}$$

onde a é o raio de Bohr. Diagonalizando a (V.1.80) temos os seguintes autovalores e autoestados:

$$\left. \begin{aligned} |\psi_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|2S_0\rangle + |2P_0\rangle) \Leftrightarrow E_1 = -3aeE \\ |\psi_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|2S_0\rangle - |2P_0\rangle) \Leftrightarrow E_2 = 3aeE \end{aligned} \right\} \quad (\text{V.1.82})$$

Assim, ao medirmos a energia de um átomo originalmente preparado no estado $|2S_0\rangle$ teremos como resultado

$$-\frac{e^2}{2a} \left(\frac{1}{4} + \frac{6Ea^2}{e} \right) \quad \text{ou} \quad -\frac{e^2}{2a} \left(\frac{1}{4} - \frac{6Ea^2}{e} \right) \quad (\text{V.1.83})$$

com iguais probabilidades pois $|2S_0\rangle = (|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle)/\sqrt{2}$.

Portanto, apesar do estado não degenerado $|1S_0\rangle$ apresentar o efeito Stark apenas em 2ª ordem, o efeito nos estados degenerados pode ser ainda de 1ª ordem.

ii)

Interação spin-órbita

Como já vimos antes, a hamiltoniana de um elétron no átomo de hidrogênio é dada por

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + 2 \frac{W(r)}{\hbar} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \right] \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}, \quad (\text{V.1.84})$$

onde $V(r)$ é o potencial coulombiano e $W(r) = \frac{\hbar}{4m^2 c^2 r} \frac{dV}{dr}$.

Os spinores $|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}$ são, desprezando $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, da forma

$$\langle \mathbf{r} | \psi \rangle = R_{nl}(r) Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) \alpha, \quad (\text{V.1.85})$$

onde $\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ ou $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$. Se quisermos computar as correções aos níveis de energia do átomo não perturbado, rapidamente iremos notar que este se trata de um problema altamente degenerado. Por outro lado, sabemos que estados da forma $|l, 1/2, j, m\rangle$ diagonalizam a hamiltoniana $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$. Então,

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{1}{\hbar} \left\langle E_n^{(0)}, l, \frac{1}{2}, j, m \left| W(r) (J^2 - L^2 - S^2) \right| E_n^{(0)}, l, \frac{1}{2}, j, m \right\rangle \\ &= \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \hbar \int_0^\infty R_{nl}^2(r) W(r) r^2 dr, \end{aligned}$$

o que implica em

$$\Delta E = \begin{cases} \frac{l\hbar}{-(l+1)\hbar} \end{cases} \int_0^\infty R_{nl}^2(r) W(r) r^2 dr \quad \text{se} \quad \begin{cases} j = l + 1/2 \\ j = l - 1/2 \end{cases} \quad (\text{V.1.86})$$

quando $l \neq 0$. Se $l = 0$, ΔE é indeterminado.

A integral em (V.1.86) é basicamente $\langle W \rangle$ que pode ainda ser escrita como

$$\langle W \rangle = \frac{\hbar}{4m^2 c^2} Z e^2 \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle, \quad (\text{V.1.87})$$

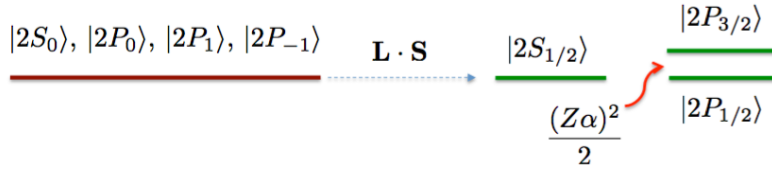
e o valor de $\langle 1/r^3 \rangle$ pode ser aproximado na n -ésima órbita ($l = n - 1$) por

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \approx \frac{Z^3}{n^3 a^3} = \left(\frac{Z e^2 m}{n \hbar^2} \right)^3.$$

Então, $\hbar \langle W \rangle \approx Z^2 (e^2/\hbar c)^2 |E_n^{(0)}|/n$. A razão $(e^2/\hbar c)$ é a constante de estrutura fina, α . Assim, temos

$$\frac{\Delta E_{l+1/2} - \Delta E_{l-1/2}}{E_n^{(0)}} \approx \frac{(Z\alpha)^2}{n}. \quad (\text{V.1.88})$$

A conclusão que podemos chegar é que, para um dado n , o acoplamento spin-órbita quebra a degenerescência dos estados de diferentes j 's. Seja, por exemplo, $n = 2 \Rightarrow l = 0$ ou 1 .



Neste caso, $|2S_{1/2}\rangle$ e $|2P_{1/2}\rangle$ ainda continuam degenerados, como veremos mais tarde com a equação de Dirac. Apenas efeitos de flutuação da energia de ponto zero do campo eletromagnético quebram esta degenerescência (Lamb shift).

Caso quase degenerado

Vamos agora considerar como devemos proceder quando quaremos aplicar a teoria de perturbações a um sistema descrito por $H = H_0 + V$ onde H_0 é tal que $H_0|n\rangle = \epsilon_n|n\rangle$ e existem estados, por exemplo $|n\rangle$ e $|m\rangle$, tais que $\epsilon_n \approx \epsilon_m$. Neste caso devemos agir de forma semelhante ao caso degenerado. Para tal, vamos expandir o termo de perturbação como

$$V = \sum_{ij} |i\rangle\langle i|V|j\rangle\langle j|, \quad (\text{V1.89})$$

para, então, separá-lo em $V = V_1 + V_2$ onde

$$V_1 = |n\rangle\langle n|V|n\rangle\langle n| + |m\rangle\langle m|V|m\rangle\langle m| + |n\rangle\langle m|V|n\rangle\langle n| + |m\rangle\langle m|V|n\rangle\langle n| \quad \text{e} \quad V_2 = \sum_{ij \neq nm} |i\rangle\langle i|V|j\rangle\langle j|. \quad (\text{V1.90})$$

Queremos encontrar os auto estados e auto valores de energia de

$$H_1 = H_0 + V_1, \quad (\text{V1.91})$$

e tratar V_2 perturbativamente. Isto é possível devido a $\langle n|V_2|n\rangle = \langle m|V_2|m\rangle = \langle n|V_2|m\rangle = \langle m|V_2|n\rangle = 0$. Por outro lado, devemos apenas diagonalizar a parte correspondente ao subespaço gerado por $|n\rangle, |m\rangle$.

Desta forma devemos encontrar α e β tais que

$$H_1(\alpha|n\rangle + \beta|m\rangle) = E(\alpha|n\rangle + \beta|m\rangle), \quad (\text{V1.92})$$

Mas,

$$\begin{aligned} H_1|n\rangle &= E_n^{(1)}|n\rangle + \langle m|V|n\rangle|m\rangle \\ H_1|m\rangle &= E_m^{(1)}|m\rangle + \langle n|V|m\rangle|n\rangle, \end{aligned} \quad (\text{V1.93})$$

onde $E_n^{(1)} = \epsilon_n + \langle n|V|n\rangle$ e $E_m^{(1)} = \epsilon_m + \langle m|V|m\rangle$. Então, α e β são tais que

$$\begin{pmatrix} E_n^{(1)} & \langle n|V|m\rangle \\ \langle m|V|n\rangle & E_m^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad (\text{V1.94})$$

as soluções deste sistema são (a menos da constante de normalização)

$$\alpha = \langle n|V|m\rangle \quad (\text{V1.95})$$

$$\beta_{(\pm)} = \frac{E_m^{(1)} - E_n^{(1)}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_m^{(1)} - E_n^{(1)}}{2}\right)^2 + |\langle n|V|m\rangle|^2}, \quad (\text{V1.96})$$

correspondendo aos autovalores

$$E_{(\pm)} = \frac{E_m^{(1)} + E_n^{(1)}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_m^{(1)} - E_n^{(1)}}{2}\right)^2 + |\langle n|V|m\rangle|^2}, \quad (\text{V1.97})$$

Exemplo:

Partícula em um potencial periódico.

Consideremos uma partícula movendo-se em um potencial unidimensional tal que $V(x) = V(x+d)$. Assumindo que o sistema (uma rede unidimensional) tenha comprimento $L = Nd$ e aplicando as condições de contorno periódicas temos:

$$\psi(x) = \psi(x + L). \quad (\text{V1.98})$$

As funções de onda não perturbadas são dadas por

$$\varphi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}, \quad (\text{V1.99})$$

onde $k = 2n\pi/L$, e as energias não perturbadas por $\epsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m$.

Como $V(x)$ é periódico podemos escrever

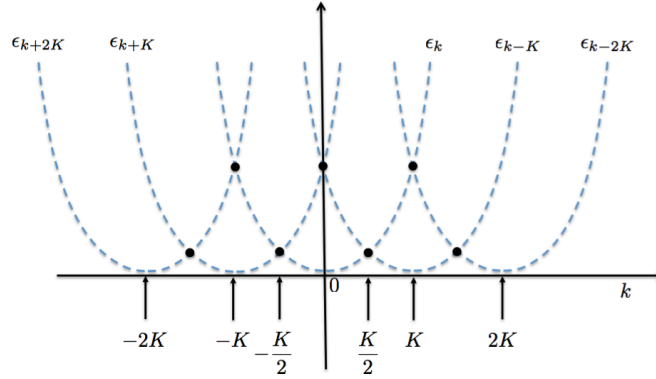
$$V(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} V_n e^{inKx}, \quad (\text{V1.100})$$

onde $K = 2\pi/d$.

Os únicos elementos de matriz não nulos de $V(x)$ são

$$\langle k + nK | V | k \rangle = V_n. \quad (\text{V1.101})$$

Em geral ϵ_k e ϵ_{k+nK} são diferentes, mas, quando $k \approx nK/2$ temos $\epsilon_k \approx \epsilon_{k-nK}$, como mostra a figura abaixo.



Quando k não está próximo de $nK/2$ e $n \neq 0$, as funções de onda em primeira ordem são:

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} + \sum_{n \neq 0} \frac{e^{i(k-nK)x}}{\sqrt{L}} \frac{V_n}{\epsilon_k - \epsilon_{k-nK}} \quad (\text{V1.102})$$

e as energias até segunda ordem são:

$$E_k = \epsilon_k + V_0 + \sum_{n \neq 0} \frac{|V_n|^2}{\epsilon_k - \epsilon_{k-nK}} \quad (\text{V1.103})$$

Já quando $k \approx nK/2$ as funções de onda $\psi_k(x)$ e $\psi_{k-nK}(x)$ se acoplam fortemente. Temos, então, que diagonalizar a matriz

$$\begin{pmatrix} \epsilon_k + V_0 & V_n^* \\ V_n & \epsilon_{k-nK} + V_0 \end{pmatrix} \quad (\text{V1.104})$$

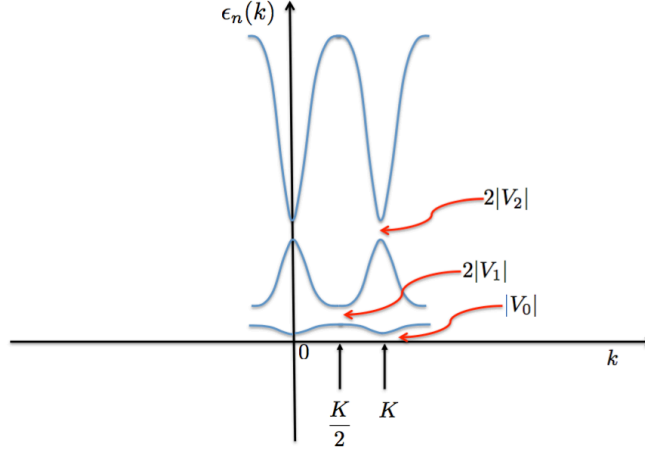
que tem como autovalores

$$E_{k(\pm)} = V_0 + \frac{\epsilon_k + \epsilon_{k-nK}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\epsilon_k - \epsilon_{k-nK}}{2}\right)^2 + |V_n|^2}, \quad (\text{V1.105})$$

Para valores de $k \approx nK/2$ temos $\epsilon_k \approx \epsilon_{k-nK}$ e

$$E_{k(\pm)} = \epsilon_{nk/2} \pm |V_n|, \quad (\text{V1.106})$$

que apresentam "gaps" no espectro de energia, assim como no modelo de Kronig - Penney.



Teoria de perturbações de Wigner-Brillouin (WB)

O método perturbativo que vimos até agora é devido a Rayleigh-Schrödinger. Este método apresenta o inconveniente de produzir expressões extremamente complicadas para os estados perturbados além da segunda ordem na perturbação. O método WB consiste no seguinte: a equação de Schrödinger que queremos resolver pode ser escrita como

$$(E_n - H_0)|N\rangle = \lambda W|N\rangle. \quad (\text{V1.107})$$

Multiplicando-a à esquerda por $\langle m|$ temos

$$(E_n - \epsilon_m)\langle m|N\rangle = \lambda\langle m|W|N\rangle. \quad (\text{V1.108})$$

onde usamos que $H_0|m\rangle = \epsilon_m|m\rangle$. Escolhendo a normalização $\langle n|N\rangle = 1$, temos, para $|m\rangle = |n\rangle$,

$$E_n - \epsilon_n = \lambda\langle n|W|N\rangle. \quad (\text{V1.109})$$

Se escrevermos

$$|N\rangle = \sum_m |m\rangle\langle m|N\rangle = |n\rangle\langle n|N\rangle + \sum_{m \neq n} |m\rangle\langle m|N\rangle \quad (\text{V1.110})$$

e dividirmos ambos os lados de (V1.108) por $(E_n - \epsilon_m)$ teremos

$$|N\rangle = |n\rangle + \sum_{m \neq n} |m\rangle \frac{1}{E_n - \epsilon_m} \lambda\langle m|W|N\rangle \quad (\text{V1.111})$$

que podemos resolver iterativamente. Entretanto, convém notar que a expansão resultante é escrita em termos da energia já perturbada E_n . Iterando teremos,

$$|N\rangle = |n\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} |m\rangle \frac{1}{E_n - \epsilon_m} \langle m|W|n\rangle + \lambda^2 \sum_{mj \neq n} |j\rangle \frac{1}{E_n - \epsilon_j} \langle j|W|m\rangle \frac{1}{E_n - \epsilon_m} \langle m|W|n\rangle + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (\text{V1.112})$$

Se agora expandirmos $(E_n - \epsilon_m)^{-1}$ em potências de λ teremos a expansão de Rayleigh-Schrödinger para $|N\rangle$.

Apesar da expansão WB ser complicada para se desenvolver (por ser escrita em função de E_n ao invés de ϵ_n) podemos obter soluções mais precisas até uma dada ordem em λ através de equações não-lineares para E_n . Por exemplo

$$E_n = \epsilon_n + \lambda\langle n|W|n\rangle + \lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m|W|n\rangle|^2}{E_n - \epsilon_m} \quad (\text{V1.113})$$

V.2) Método variacional

Queremos, como sempre, resolver o problema de autovalores

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x), \quad (\text{V2.1})$$

ou o seu equivalente em 2 ou 3-d.

Podemos encarar a questão como um problema variacional típico, ou seja; existe um funcional $Q[\psi]$ tal que

$$\delta Q[\psi] = 0 \Leftrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x), \quad (\text{V2.2})$$

para $\psi(x) = \psi_0(x)$. Veremos abaixo como construir $Q[\psi]$.

O espírito da aproximação é estabelecer uma forma funcional para $\psi(x)$ deixando alguns parâmetros livres. Em outras palavras, sabendo que $\psi(x) \in \mathcal{F}$, estamos interessados em aproximar $\psi(x)$ por $\phi(x) \in \mathcal{F}'$ onde $\mathcal{F}' \subseteq \mathcal{F}$. Desta forma,

$$Q[\phi(a, b, c, \dots)] = q(a, b, c, \dots) \quad (\text{V2.3})$$

e a extremização de $Q[\phi]$ torna-se um simples problema de extremização da função $q(a, b, c, \dots)$. Assim, se $\delta Q = 0$ para $a = a_0, b = b_0, c = c_0, \dots$, teremos $\phi(x) = \phi_0(x)$.

A diferença $Q[\psi_0] - Q[\phi_0]$ é de 2ª ordem na variação $\delta\psi \equiv \phi_0(x) - \psi_0(x)$. Isto é fácil de ver já que $\delta Q[\psi_0] = 0$. Assim,

$$\delta Q[\psi_0(x)] = Q[\psi_0(x) + \delta\psi(x)] - Q[\psi_0(x)] = \underbrace{\int \frac{\delta Q}{\delta\psi(x)} \delta\psi(x) dx}_{=0} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\delta^2 Q}{\delta\psi(x)\delta\psi(x')} \delta\psi(x)\delta\psi(x') dx dx' + \dots \quad (\text{V2.4})$$

Teorema: Seja H a hamiltoniana de um sistema quântico e $E[\psi]$ o valor médio de sua energia no estado $\psi(x)$, portanto, um funcional de $\psi(x)$,

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}. \quad (\text{V2.5})$$

Então, $\delta E[\psi] = 0 \Leftrightarrow H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$.

(\Rightarrow) Fazendo a variação de $\langle \psi | \psi \rangle E = \langle \psi | H | \psi \rangle$ temos $\langle \delta\psi | \psi \rangle E + \langle \psi | \delta\psi \rangle E + \langle \psi | \psi \rangle \delta E = \langle \delta\psi | H | \psi \rangle + \langle \psi | H | \delta\psi \rangle$, o que nos leva a $\langle \psi | \psi \rangle \delta E = \langle \delta\psi | H - E | \psi \rangle + \langle \psi | H - E | \delta\psi \rangle$.

Como $\delta E = 0$ temos $\langle \delta\psi | H - E | \psi \rangle + \langle \psi | H - E | \delta\psi \rangle = 0$.

Façamos $(H - E)|\psi\rangle \equiv |\varphi\rangle$. Então, pela expressão acima, $\langle \delta\psi | \varphi \rangle + \langle \varphi | \delta\psi \rangle = 0$.

Como esta relação é válida $\forall |\delta\psi\rangle$ podemos escolher $|\delta\psi\rangle = \delta\lambda|\varphi\rangle$ onde $\delta\lambda \in \mathbb{R}$. Isto implica em $\delta\lambda\langle \varphi | \varphi \rangle = 0$, ou seja, $|\varphi\rangle = 0 \Rightarrow H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$.

(\Leftarrow) Se $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ temos $\langle \psi | H | \psi \rangle = E\langle \psi | \psi \rangle$. Então,

$$\frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = E = \text{constante} \quad \Rightarrow \quad \delta \left(\frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \right) = \delta E = 0$$

Lema: $E[\psi] \geq E_0$ (energia do estado fundamental do sistema) $\forall |\psi\rangle$.

Seja $H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$; $E_0 < E_1 < E_2 \dots$ e $P_n = |\psi_n\rangle\langle\psi_n|$. Então,

$$E[\psi] - E_0 = \frac{\langle \psi | H - E_0 | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \sum_{n=1}^{\infty} (E_n - E_0) \frac{\langle \psi | P_n | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}.$$

Como

$$\frac{\langle \psi | P_n | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{|\langle \psi_n | \psi \rangle|^2}{\|\psi\|^2} \geq 0 \quad \text{e} \quad E_n - E_0 > 0 \quad \text{temos} \quad E[\psi] \geq E_0.$$

Exemplos:

- 1) O átomo de hidrogênio.
Conhecendo-se os parâmetros

$$a = \frac{\hbar^2}{m e^4}; \quad E_H = \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 m c^2; \quad \rho = \frac{r}{a}$$

vamos usar funções tentativa da forma

$$\phi(\mathbf{r}) = a^{-3/2} \frac{u(\rho)}{\rho} Y_l^m(\theta, \varphi),$$

o que nos leva ao funcional

$$E[\phi] = E[u(\rho)] = -E_H \frac{\int_0^\infty u^*(\rho) \left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} \right) u(\rho) d\rho}{\int_0^\infty |u(\rho)|^2 d\rho}$$

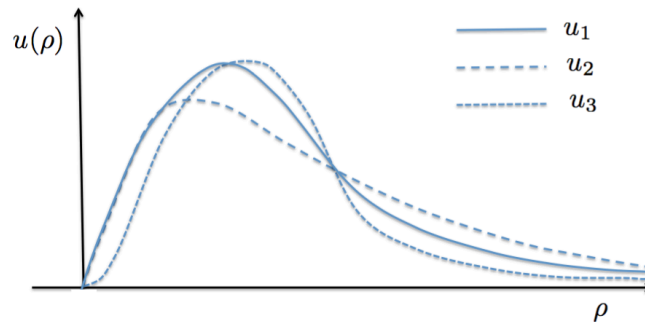
Limitando-nos aos estados $l = m = 0$, tentemos as formas

$$u_1(\rho) = \rho e^{-b\rho}; \quad u_2(\rho) = \frac{\rho}{\rho^2 + b^2}; \quad u_3(\rho) = \rho^2 e^{-b\rho}.$$

Vamos definir $N^2 \equiv \langle \phi | \phi \rangle$; b_{\min} como o valor de b tal que $dE(b)/db|_{b_{\min}} = 0$ e $E_{\text{var}} = E(b_{\min})$. A medida da diferença entre $|\psi_0\rangle$ e $|\psi_{\text{var}}\rangle$ é dada por $\epsilon \equiv 1 - |\langle \psi_0 | \psi_{\text{var}} \rangle|^2$ e $\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle = \langle \psi_{\text{var}} | \psi_{\text{var}} \rangle = 1$.

Podemos, então, montar a seguinte tabela:

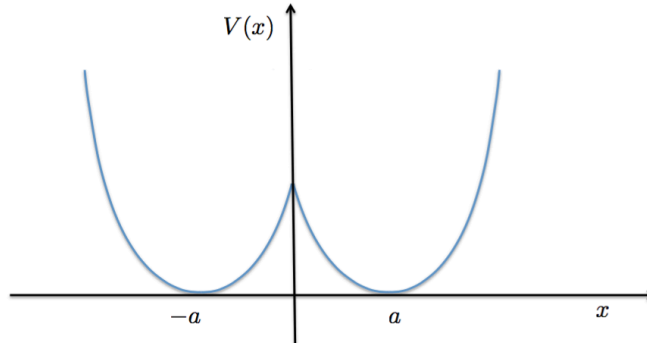
$u(\rho, b)$	$=$	$u_1(\rho, b)$	$u_2(\rho, b)$	$u_3(\rho, b)$
N^2	$=$	$1/4b^3$	$\pi/4b$	$3/4b^5$
$E(b)/E_H$	$=$	$b^2 - 2b$	$(\pi - 8b)/2\pi b^2$	$(b^2/3) - b$
b_{\min}	$=$	1	$\pi/4$	$3/2$
E_{var}	$=$	$-E_H$	$-0.81E_H$	$-0.75E_H$
$(u/N)_{\text{var}}$	$=$	$2\rho e^{-\rho}$	$\rho[(\pi/4)^2 + \rho^2]^{-1}$	$(9\sqrt{2}/4)\rho^2 e^{-3\rho/2}$
$\langle r \rangle_{\text{var}}$	$=$	$1.5a$	∞	$1.66a$
ϵ	$=$	0	0.21	0.05



O resultado acima nos mostra que a função tentativa u_1 é, de fato, a parte radial da função de onda exata do estado fundamental do átomo. Por outro lado, u_2 é uma função cujo comportamento na origem é o mesmo que a função exata, mas decai muito lentamente para grandes distâncias. Já u_3 difere da função exata próximo da origem, mas, assim como ela, também decai exponencialmente para grandes valores de ρ .

O comportamento de u_2 na origem explica a razão da melhor concordância dos valores da energia variacional com o valor exato, já que a contribuição de pequenas distâncias é dominante no cálculo da energia do estado fundamental do sistema. Entretanto, o valor médio $\langle r \rangle_{\text{var}}$ diverge devido ao lento decaimento desta função para grandes distâncias. Da mesma forma o comportamento de u_3 para pequenas e longas distâncias explica a pior concordância da sua energia variacional com a energia exata e a melhor concordância de $\langle r \rangle_{\text{var}}$ com o valor exato do raio médio.

2) O oscilador harmônico duplo.



Considere uma partícula movendo-se em um potencial unidimensional como mostrado na figura acima e que pode ser descrito pela função

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega_0^2(x-a)^2\theta(x) + \frac{1}{2}m\omega_0^2(x+a)^2\theta(-x).$$

Vamos tentar como solução para o n -ésimo autoestado do sistema a função variacional da forma

$$\psi(x) = \alpha\psi_n(x-a) + \beta\psi_n(x+a)$$

onde todos os ψ 's, α e $\beta \in \mathbb{R}$ e

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega_0^2(x-a)^2 \end{cases} \psi_n(x-a) = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_0 \psi_n(x-a) \quad \text{e}$$

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega_0^2(x+a)^2 \end{cases} \psi_n(x+a) = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_0 \psi_n(x+a)$$

O funcional de energia a ser extremizado é dado por

$$\frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\alpha^2 A_n + 2\alpha\beta B_n + \beta^2 A_n}{\alpha^2 + \beta^2 + 2\alpha\beta C_n}$$

onde

$$A_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n(x-a) H \psi_n(x-a) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n(x+a) H \psi_n(x+a) dx,$$

$$B_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n(x-a) H \psi_n(x+a) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n(x+a) H \psi_n(x-a) dx,$$

$$C_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n(x-a) \psi_n(x+a) dx.$$

As integrais B_n e C_n são conhecidas, respectivamente, como integrais de *ressonância* e de *overlap*. Desta forma podemos escrever

$$\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \alpha} = \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \beta} = 0 \quad \Rightarrow \quad \alpha^2 = \beta^2 \quad \Rightarrow \quad \alpha = \pm \beta.$$

Normalizando a função de onda temos:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^2(x) dx &= \alpha^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^2(x-a) dx + \beta^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^2(x+a) dx + 2\alpha\beta \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n(x-a)\psi_n(x+a) dx = \\ &= \alpha^2 + \beta^2 + 2\alpha\beta C_n = 1 \end{aligned}$$

que para $\alpha = \pm\beta$ nos dá

$$2\alpha^2(1 \pm C_n) = 1 \quad \Rightarrow \quad \alpha = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm C_n)}}.$$

Assim chegamos a

$$\langle H \rangle = \frac{A_n \pm B_n}{1 \pm C_n}.$$

Resta-nos, então, calcular as integrais A_n , B_n e C_n , o que fazemos em seguida. Estas integrais foram definidas acima como

$$\begin{aligned} A_n &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n(x-a) H \psi_n(x-a) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n(x-a) H(x-a) \psi_n(x-a) dx \\ &+ \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^2(x-a) [V(x+a) - V(x-a)] \theta(-x) dx = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_0 + \int_{-\infty}^{+\infty} 2m\omega_0^2 a x \psi_n^2(x-a) \theta(-x) dx \\ B_n &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n(x+a) H \psi_n(x-a) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n(x+a) H(x-a) \psi_n(x-a) dx \\ &+ \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n(x+a) [V(x+a) - V(x-a)] \psi_n(x-a) \theta(-x) dx \\ &= \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_0 C_n + \int_{-\infty}^{+\infty} 2m\omega_0^2 a x \psi_n(x-a) \psi_n(x+a) \theta(-x) dx \end{aligned}$$

onde usamos que $\theta(-x) = 1 - \theta(x)$ e que $H(x-a)$ é a hamiltoniana de um oscilador harmônico centrado em $x = a$.

Portanto, temos que investigar as seguintes integrais:

$$2m\omega_0^2 a \int_{-\infty}^0 \psi_n^2(x-a) x dx, \quad 2m\omega_0^2 a \int_{-\infty}^0 \psi_n(x-a) \psi_n(x+a) x dx \quad \text{e} \quad \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_0 \int_{-\infty}^0 \psi_n(x-a) \psi_n(x+a) dx.$$

Vamos tratar o caso particular do estado fundamental dos osciladores, $n = 0$. Como já é de nosso conhecimento o estado fundamental de um oscilador centrado em $x = 0$ é dado por

$$\psi_0(x) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/4}} e^{-x^2/4\sigma^2} \quad \text{onde} \quad \sigma = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}}$$

Definindo $\lambda \equiv (2\sigma^2)^{-1}$ teremos:

$$\int_{-\infty}^0 \psi_0(x-a) \psi_0(x+a) x dx = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} \int_{-\infty}^0 x e^{-\lambda x^2} e^{-\lambda a^2} dx = -\sqrt{\frac{1}{\pi\lambda}} \frac{e^{-\lambda a^2}}{2}$$

e

$$\int_{-\infty}^0 \psi_0(x-a) \psi_0(x+a) dx = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} \int_{-\infty}^0 e^{-\lambda x^2} e^{-\lambda a^2} dx = \frac{e^{-\lambda a^2}}{2}.$$

onde $U_0 \equiv m\omega_0^2 a^2/2$ é a barreira de potencial em $x = 0$. Então, como B_n pode ser escrito como

$$B_n = (2n+1)\hbar\omega_0 C_n + 2m\omega_0^2 a \int_{-\infty}^0 \psi_n(x-a) \psi_n(x+a) x dx$$

teremos para $n = 0$ o seguinte resultado,

$$B_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2} e^{-2U_0/\hbar\omega_0} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2U_0}{\hbar\omega_0}} \right].$$

Convém notar que a expressão acima é negativa se $U_0/\epsilon_0 \gtrsim \pi/4$ que é uma condição sempre satisfeita dentro da aproximação que estamos trabalhando. Na realidade nossa aproximação melhora à medida que $U_0 \gg \hbar\omega_0/2$ e é válida para os níveis n tais que $U_0 > \hbar\omega_0(2n+1)/2$.

Como $B_n < 0$ temos

$$\langle H \rangle_n = \frac{A_n \mp |B_n|}{1 \pm C_n},$$

o que é compatível com o fato de o estado $\alpha = \beta$ (estado simétrico) ter energia mais baixa que o de $\alpha = -\beta$ (estado antissimétrico).

Para finalizar podemos ainda investigar a correção devida aos A_n à energia do estado fundamental. Esta correção é dada por $2m\omega_0^2 a I$ onde, se $n = 0$,

$$I = \int_{-\infty}^0 \psi_0^2(x-a) x dx = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} \int_{-\infty}^0 e^{-\lambda(x-a)^2} x dx,$$

que, além de ser também exponencialmente pequena, tem o mesmo sinal para $\alpha = \pm\beta$ e, portanto, não contribui para a quebra de degenerescência dos níveis n . Para os dois estados de mais baixa energia teremos $\epsilon_{(-)}^{(0)} - \epsilon_{(+)}^{(0)} \approx 2|B_0|$ se considerarmos apenas a contribuição $\mathcal{O}(e^{-2U_0/\hbar\omega_0}) \ll 1$.