22: Teoria das perturbações

- Perturbação de estados estacionários
- Exemplo trivial: Oscilador Harmônico com perturbação linear
- Correções de segunda ordem

Quando calculamos a órbita da Terra em torno do Sol, omitimos, de nossas equações, todos os outros planetas. No entanto, a atração de Júpiter, por exemplo, causa pequenas alterações na órbita terrestre. Para fazer uma estimativa dessas pequenas correções, elaborou-se um método, na mecânica celeste, que permitia a utilização, como ponto de partida, da órbita terrestre *não perturbada*, isto é, calculada omitindo-se Júpiter, calculando-se diretamente as modificações que deviam ser introduzidas na órbita não-perturbada. O aperfeiçoamento dessa técnica levou até mesmo à descoberta de novos planetas (Netuno, por exemplo, "traído" pela perturbação que causava na órbita de Urano).

A mecânica quântica tomou emprestada à mecânica celeste essa ideia, e surgiu assim a *teoria das perturbações*, que visa, a partir da solução conhecida de certos problemas, obter uma solução aproximada de problemas que, em algum sentido, são próximos ao problema resolvido. A teoria quântica das perturbações, porém, é muito mais simples do que aquela clássica.

Perturbação de estados estacionários

Seja $\hat{H}_0$ um hamiltoniano cujo problema de autovalores já resolvemos. Conhecemos, então, as funções $\psi_n^{(0)}$ e os números $E_n^{(0)}$ tais que

$$\hat{H}_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \tag{480}$$

Seja agora $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ um novo hamiltoniano, muito próximo de $\hat{H}_0$, no seguinte sentido: todos os elementos de matriz V_{nm}, em relação à base formada pelas $\psi_n^{(0)}$, são pequenos em relação aos $E_n^{(0)}$ Diz-se então que $\hat{V}$ é uma perturbação, que $\hat{H}$ é o hamiltoniano perturbado, e que $\hat{H}_0$ é o hamiltoniano não-perturbado. É intuitivo que, nessas condições, os autovalores de $\hat{H}$ sejam próximos dos de $\hat{H}_0$, o mesmo acontecendo para as autofunções. Procuraremos simplificar a determinação das quantidades associadas a $\hat{H}$ utilizando o fato de que elas são correções às quantidades associadas a $\hat{H}_0$.

O problema de autovalores de $\hat{H}$ se escreve

$$\hat{H}\psi_n = (\hat{H}_0 + \hat{V})\psi_n = E_n\psi_n \tag{481}$$

Como o conjunto dos $\psi_n^{(0)}$ é completo, existe a expansão

$$\psi_n = \sum_m c_{nm}\psi_m^{(0)} \tag{482}$$

e a Eq.(482) pode ser escrita

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})\sum_m c_{nm}\psi_m^{(0)} = E_n\sum_m c_{nm}\psi_m^{(0)} \tag{483}$$

ou

$$\sum_m c_{nm}\hat{H}_0\psi_m^{(0)} + \sum_m c_{nm}\hat{V}\psi_m^{(0)} = \sum_m c_{nm}E_n\psi_m^{(0)} \tag{484}$$

Vamos usar agora a ortonormalidade dos $\psi_m^{(0)}$. Multiplicando (483) à esquerda por $\psi_k^{(0)*}$ e integrando, temos:

$$\sum_m c_{nm}\int dq\psi_k^{(0)*}\hat{H}_0\psi_m^{(0)}+\sum_m c_{nm}\int dq\psi_k^{(0)*}\hat{V}\psi_m^{(0)} = E_n\sum_m c_{nm} \tag{485}$$

Mas

$$\int dq\psi_k^{(0)*}\hat{H}_0\psi_m^{(0)} = E_k^{(0)}\delta_{km}$$

e

$$\int dq\psi_k^{(0)*}\psi_m^{(0)} = \delta_{km}$$

Logo,

$$\sum_m c_{nm}\delta_{km}E_k^{(0)} + \sum_m c_{nm}V_{km} = E_n\sum_m c_{nm}\delta_{km} \tag{486}$$

ou

$$c_{nk}E_k^{(0)} + \sum_m c_{nm}V_{km} = E_n c_{nk} \tag{487}$$

que é uma equação *exata*! Vamos agora introduzir as aproximações.

Uma condição básica para o que segue é que cada nível perturbado esteja muito próximo de um único nível não-perturbado, de sorte que ψ_n seja muito próximo de $\psi_n^{(0)}$, etc. Ou seja,

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \ldots \tag{488}$$

onde os pontos denotam termos muito menores. Na expansão

$$\psi_n = \sum_m c_{nm}\psi_m^{(0)} \tag{489}$$

teremos então

$$c_{nm} = \delta_{nm} + c_{nm}^{(1)} + \ldots \tag{490}$$

com $c_{nm}^{(1)} \ll 1$. Ao mesmo tempo, escreveremos

$$\mathrm{E}_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + \ldots \quad (491)$$

com $\frac{E_n^{(1)}}{E_n^{(0)}} \ll 1$.

Usando (491) e (492) na Eq.(488), temos

$$\left(\delta_{nk} + c_{nk}^{(1)}\right) E_k^{(0)} + \sum_m \left(\delta_{nm}^{(0)} + c_{nm}^{(1)}\right) V_{km} = \left(E_n^{(0)} + E_n^{(1)}\right) \left(\delta_{nk} \right. \quad (492)$$

Tomemos $n \neq k$. A Eq.(493), dá:

$$c_{nk}^{(1)} E_k^{(0)} + V_{kn} = E_n^{(0)} c_{nk}^{(1)} \quad (493)$$

ou

$$\mathrm{c}_{nk}^{(1)} = -\frac{V_{kn}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad n \neq k \quad (494)$$

Tomando $n = k$ na Eq.(493), obtemos

$$E_n^{(0)} + c_{nn}^{(1)} E_n^{(0)} + V_{nn} = E_n^{(0)} + E_n^{(0)} c_{nn}^{(1)} + E_n^{(1)} \quad (495)$$

ou

$$\mathrm{E}_n^{(1)} = V_{nn} \quad (496)$$

O primeiro resultado importante é este: a primeira correção ao autovalor não perturbado $E_n^{(0)}$, é o valor médio do potencial perturbado, V_{nn}, na função de onda não perturbada correspondente àquele valor de n.

A construção da função de onda perturbada ainda não é possível, pois temos apenas os $c_{nk}^{(1)}$ para $n \neq k$. Falta determinar $c_{nn}^{(1)}$. Veremos agora que $c_{nn}^{(1)}$ pode ser tomado igual a zero. De fato, temos

$$\psi_n = \sum_m c_{nm}\psi_m^{(0)} = \sum_m \left(\delta_{nm} + c_{nm}^{(1)}\right)\psi_m^{(0)} \tag{497}$$

ou, usando os resultados já obtidos,

$$\begin{aligned} \psi_n &= \psi_n^{(0)} + \sum_m c_{nm}^{(1)}\psi_m^{(0)} \\ &= \psi_n^{(0)} - \sum_{m\neq n} \frac{V_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}\psi_m^{(0)} + c_{nn}^{(1)}\psi_n^{(0)} \end{aligned} \tag{498}$$

ou

$$\psi_n = \left(1 + c_{nn}^{(1)}\right)\psi_n^{(0)} - \sum_{m\neq n} \frac{V_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}\psi_m^{(0)} \tag{499}$$

Impondo que ψ_n seja normalizada a menos de termos de segunda ordem, temos

$$\begin{aligned} &\int dq \psi_n^*(q)\psi_n(q) = \\ &\int dq \left\{\left(1 + c_{nn}^{(1)*}\right)\psi_n^{(0)*} - \sum_{m\neq n} \frac{V_{mn}^*}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}\psi_m^{(0)*}\right\}\left\{\left(1 + c_{nn}^{(1)}\right)\psi_n^{(0)} - \sum_{m\neq n} \frac{V_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}\psi_m^{(0)}\right\} \\ = \; &\int dq \psi_n^{(0)*}\psi_n^{(0)} + \int dq \left(c_{nn}^{(1)*} + c_{nn}^{(1)}\right)\psi_n^{(0)*}\psi_n^{(0)} \\ = \; &1 + \left(c_{nn}^{(1)*} + c_{nn}^{(1)}\right) = 1 \end{aligned}$$

Logo,

$$c_{nn}^{(1)*} + c_{nn}^{(1)} = 0 \tag{500}$$

ou

$$c_{nn}(1) = i\alpha \tag{501}$$

onde α é um número real. Assim, o primeiro termo de (500) é

$$\psi_n = (1 + i\alpha)\psi_n^{(0)} + \ldots \tag{502}$$

que, nesta ordem, é indistinguível de

$$\psi_n = e^{i\alpha}\psi_n^{(0)} + \ldots \tag{503}$$

Ou seja, o termo $c_{nn}^{(1)}$ só contribui para uma mudança de fase de $\psi_n^{(0)}$, que, de qualquer forma, é definido a menos de uma fase. Logo, podemos legitimamente por $c_{nn}^{(1)} = 0$. Os resultados então são, até primeira ordem[24],

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} - \sum_{m \neq n} \frac{V_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}\psi_m^{(0)} \tag{504}$$

$$E_n = E_n^{(0)} + V_{nn} \tag{505}$$

Exemplo trivial: Oscilador Harmônico com perturbação linear

Seja $\hat{H}_0 = \vec{p}^2/(2m)$ o hamiltoniano não-perturbado, e

$$\hat{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + 1/2(k + \Delta k)x^2$$

o hamiltoniano perturbado. Neste caso o problema de autovalores de $\hat{H}$, o hamiltoniano perturbado, pode ser resolvido exatamente, pois é essencialmente igual a $\hat{H}_0$, com um diferente valor de k. De fato, seus autovalores são

$$E_n = \hbar(\omega + \Delta\omega)(n + 1/2) \tag{506}$$

com

$$\omega + \Delta\omega = \sqrt{\frac{k + \Delta k}{m}} \tag{507}$$

É feita, adicionalmente, a hipótese de que

$$\frac{\Delta k}{k} \ll 1$$

de maneira que

$$\omega + \Delta\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}\left(1 + \frac{\Delta k}{k}\right)^{\frac{1}{2}} \approx \omega\left(1 + \frac{\Delta k}{2k}\right) \tag{508}$$

onde usamos o resultado de Newton (sim, Sir Isaac!):

$$(1 + x)^{\alpha} \approx 1 + \alpha x \ , \tag{509}$$

para $|x| \ll 1$.

Logo, podemos escrever

$$E_n = \hbar\omega\left(1 + \frac{\Delta k}{2k}\right)\left(n + \frac{1}{2}\right) \tag{510}$$

e, portanto,

$$E_n = E_n^{(0)}\left(1 + \frac{\Delta k}{2k}\right) \tag{511}$$

e, finalmente, lembrando que $E_n^{(0)} = \hbar(n+1/2)$,

$$E_n^{(1)} = E_n^{(0)} \frac{\Delta k}{2k} \quad (512)$$

Para o estado fundamental,

$$\mathrm{E}_0^{(1)} = \frac{\hbar\omega}{2}\frac{\Delta k}{2k} \quad (513)$$

Vaos agora obter este mesmo resultado usando o formalismo perturbativo [25].

Na notação perturbativa, temos, para o estado fundamental de $\hat{H}_0$,

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}} \quad (514)$$

e

$$V = \frac{1}{2}\Delta k\, x^2 \quad (515)$$

Temos

$$V_{00} = \frac{1}{2}\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} dx\, x^2 e^{-\frac{m\omega x^2}{\hbar}} = \frac{\hbar\Delta k}{4\sqrt{mk}} \quad (516)$$

Logo,

$$E_0^{(1)} = \frac{\hbar\omega}{4k}\Delta k = \frac{\hbar\Delta k}{4\sqrt{mk}} \quad (517)$$

que coincide com (514).

Correções de segunda ordem

Voltemos à Eq.(488):

$$c_{nk}E_k^{(0)} + \sum_m V_{km} = E_n c_{nk} \quad (518)$$

e escrevamos a expansão de ψ'_n nas funções de onda não-perturbadas até segunda ordem:

$$\psi'_n = \sum_m \left(\delta_{nm} + c^{(1)}_{nm} + c^{(2)}_{nm}\right) \psi^{(0)}_m \tag{519}$$

Analogamente, para as correções à energia , teremos:

$$\mathrm{E}_n = E^{(0)}_n + E^{(1)}_n + E^{(2)}_n \tag{520}$$

Usando (520) e (521) em (519), temos

$$\begin{aligned} &\left(\delta_{nk} + c^{(1)}_{nk} + c^{(2)}_{nk}\right) E^{(0)}_k + \sum_m \left(\delta_{nm} + c^{(1)}_{nm} + c^{(2)}_{nm}\right) V_{km} = \\ = \quad &\left(E^{(0)}_n + E^{(1)}_n + E^{(2)}_n\right) \left(\delta_{nk} + c^{(1)}_{nk} + c^{(2)}_{nk}\right) \end{aligned} \tag{521}$$

Igualando os termos de ordem zero:

$$\delta_{nk} E^{(0)}_k = \delta_{nk} E^{(0)}_n \tag{522}$$

Igualando os de ordem um:

$$c^{(1)}_{nk} E^{(0)}_k + V_{kn} = c^{(1)}_{nk} E^{(0)}_n + E^{(1)}_n \delta_{nk} \tag{523}$$

E os de ordem 2:

$$c_{nk}^{(2)}E_k^{(0)} + \sum_m c_{nm}^{(1)}V_{km} = c_{nk}^{(2)}E_m^{(0)} + c_{nk}^{(1)}E_n^{(1)} + \delta_{nk}E_n^{(2)} \tag{524}$$

As relações de ordem zero e um já foram exploradas. Vamos às de ordem 2.

Para $n = k$, temos, lembrando que $c_{nn}^{(1)} = 0$,

$$\sum_{m \neq n} c_{nm}^{(1)}V_{nm} = E_n^{(2)} \tag{525}$$

ou

$$E_n^{(2)} = -\sum_{m \neq n} \frac{V_{mn}V_{nm}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \tag{526}$$

e, lembrando que $V_{nm} = V_{mn}^*$,

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{527}$$