MECÂNICA QUÂNTICA I

LEFT – 3º ANO, 1º Sem (P1). (2021/2022)

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

$$\Delta x_i \Delta p_i \geq \frac{\hbar}{2}$$

SUMÁRIO:

Teoria de perturbações estacionárias (independentes do tempo)

- Casos não degenerado (Griff. 7.1 e 7.2, Gasio. 11);
- Vários exemplos simples;
- Efeito de Stark

DF
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
TÉCNICO LISBOA

Filipe Rafael Joaquim

Centro de Física Teórica de Partículas (CFTP) – DF -IST

filipe.joaquim@tecnico.ulisboa.pt , Ext: 3704 , Gab. 4-8.3

TEORIA DE PERTURBAÇÕES ESTACIONÁRIAS - Motivação

Em MQ, poucos são os problemas reais para os quais se pode encontrar uma solução exacta.

→ **MÉTODOS DE APROXIMAÇÃO**

Queremos resolver o problema:

$$\hat{H} \mid \psi_n\rangle = E_n \mid \psi_n\rangle$$

para o qual não temos solução exacta

Vamos supor que o hamiltoniano do nosso sistema pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_p$$

$\hat{H}_p$ é "pequeno" quando comparado com $\hat{H}_0$

(Exemplo: sistemas sujeitos a campos eléctricos ou magnéticos fracos)

$\hat{H}_0$ - Hamiltoniano do sistema não perturbado

$\hat{H}_p$ - perturbação

Outro modo de formular o problema: $\hat{H}_p = \lambda \hat{W} \quad (\lambda \ll 1)$

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}) \mid \psi_n\rangle = E_n \mid \psi_n\rangle$$

Conhecemos os estados próprios de $\hat{H}_0$: $\quad \hat{H}_0 \mid \phi_n\rangle = E_n^{(0)} \mid \phi_n\rangle$

OBJETIVO:

$$\hat{H}_0 \mid \phi_n \rangle = E_n^{(0)} \mid \phi_n \rangle$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_p \qquad \Big\downarrow \qquad \hat{H}_p = \lambda \hat{W} \quad (\lambda \ll 1)$$

$$\hat{H} \mid \psi_n \rangle = E_n \mid \psi_n \rangle$$

CASO 1: $\hat{H}_0 \mid \phi_n\rangle = E_n^{(0)} \mid \phi_n\rangle$ onde não há estados $\mid \phi_n\rangle$ degenerados.

Filosofia por detrás da teoria de perturbações:

As energias E_n e os estados $\mid \psi_n\rangle$ podem ser expandidos em série no parâmetro pequeno λ

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots$$

$$\mid \psi_n\rangle = \mid \phi_n\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle + \cdots$$

$\xrightarrow{\lambda = 0}$ Quando desligamos a perturbação temos que recuperar o sistema não perturbado...

$$E_n = E_n^{(0)}, \mid \psi_n\rangle = \mid \phi_n\rangle$$

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}) \mid \psi_n\rangle = E_n \mid \psi_n\rangle \longrightarrow \begin{cases} E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots \\ \mid \psi_n\rangle = \mid \phi_n\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle + \cdots \end{cases}$$

Substituindo as expansões na E.S.

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}\right)\left(\mid \phi_n\rangle + \lambda \mid \psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 \mid \psi_n^{(2)}\rangle + \cdots\right) = \left(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots\right)\left(\mid \phi_n\rangle + \lambda \mid \psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 \mid \psi_n^{(2)}\rangle + \cdots\right)$$

TPE- caso não degenerado

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}\right)\left(|\,\phi_n\rangle + \lambda\,|\,\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2\,|\,\psi_n^{(2)}\rangle + \cdots\right) = \left(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots\right)\left(|\,\phi_n\rangle + \lambda\,|\,\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2\,|\,\psi_n^{(2)}\rangle + \cdots\right)$$

Igualando os termos com a mesma potência de λ dos dois lados da equação ficamos com:

Ordem λ^0: $\hat{H}_0\,|\,\phi_n\rangle = E_n^{(0)}\,|\,\phi_n\rangle$ (como seria de esperar)

Eq. (1) Ordem λ^1: $\hat{H}_0\,|\,\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{W}\,|\,\phi_n\rangle = E_n^{(0)}\,|\,\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}\,|\,\phi_n\rangle$

Eq. (2) Ordem λ^2: $\hat{H}_0\,|\,\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{W}\,|\,\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)}\,|\,\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)}\,|\,\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}\,|\,\phi_n\rangle$

Projetar em $\langle\phi_n|$

Ordem λ^1: $\langle\phi_n|\left(\hat{H}_0\,|\,\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{W}\,|\,\phi_n\rangle = E_n^{(0)}\,|\,\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}\,|\,\phi_n\rangle\right)$

$$\longrightarrow \cancel{\langle\phi_n|\hat{H}_0|\psi_n^{(1)}\rangle} + \langle\phi_n|\hat{W}|\phi_n\rangle = \cancel{E_n^{(0)}\langle\phi_n|\psi_n^{(1)}\rangle} + E_n^{(1)}\langle\phi_n|\phi_n\rangle \longrightarrow E_n^{(1)} = \langle\phi_n|\hat{W}|\phi_n\rangle$$

$E_n^{(0)}\langle\phi_n|\psi_n^{(1)}\rangle$

$\langle\phi_n|\phi_n\rangle = 1$

Em primeira ordem de teoria de perturbações:

$$E_n \simeq E_n^0 + \lambda\langle\phi_n|\hat{W}|\phi_n\rangle = E_n^0 + \langle\phi_n|\hat{H}_p|\phi_n\rangle$$

A correcção de primeira ordem à energia corresponde ao valor esperado da perturbação no estado não perturbado.

TPE- caso não degenerado

Queremos agora calcular a correcção de primeira ordem ao estado próprio. Como a perturbação é pequena: $|\,\psi_n\rangle \simeq |\,\phi_n\rangle \longrightarrow \langle\phi_n\,|\,\psi_n\rangle \simeq 1$

Vamos considerar: $\langle\phi_n|\psi_n\rangle = 1$, é simplesmente uma questão de normalização...
Podemos sempre normalizar $|\psi_n\rangle$ de tal modo que $\langle\phi_n|\psi_n\rangle = 1$

$$\langle\phi_n|\left(|\,\psi_n\rangle = |\,\phi_n\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle + \cdots\right) \xrightarrow{\langle\phi_n\,|\,\psi_n\rangle = 1} \lambda\langle\phi_n\,|\,\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2\langle\phi_n\,|\,\psi_n^{(2)}\rangle + \cdots = 0$$

Cada um dos factores anula-se: $\langle\phi_n\,|\,\psi_n^{(1)}\rangle = \langle\phi_n\,|\,\psi_n^{(2)}\rangle = \cdots = 0$

Usando o facto que $\{|\,\phi_n\rangle\}$ é uma base completa:

$$|\,\psi_n^{(1)}\rangle = \left(\sum_m |\,\phi_m\rangle\langle\phi_m\,|\right)|\,\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m\neq n}\langle\phi_m\,|\,\psi_n^{(1)}\rangle\,|\,\phi_m\rangle$$

O termo $m = n$ não contribui porque $\langle\phi_n\,|\,\psi_n^{(1)}\rangle = 0$

Eq. (1)

Falta-nos determinar os coeficientes $\langle\phi_m\,|\,\psi_n^{(1)}\rangle$

$$\langle\phi_m\,|\left(\hat{H}_0\,|\,\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{W}\,|\,\phi_n\rangle = E_n^{(0)}\,|\,\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}\,|\,\phi_n\rangle\right) \longrightarrow \boxed{\langle\phi_m\,|\,\psi_n^{(1)}\rangle = \frac{\langle\phi_m\,|\,\hat{W}\,|\,\phi_n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}}$$

TPE- caso não degenerado

$$| \psi_n^{(1)} \rangle = \left(\sum_m | \phi_m \rangle \langle \phi_m | \right) | \psi_n^{(1)} \rangle = \sum_{m \neq n} \langle \phi_m | \psi_n^{(1)} \rangle | \phi_m \rangle$$

Slide anterior:

$$\langle \phi_m | \psi_n^{(1)} \rangle = \frac{\langle \phi_m | \hat{W} | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

Eq. (3): $$| \psi_n^{(1)} \rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_m | \hat{W} | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} | \phi_m \rangle$$

Em primeira ordem de TP, o estado próprio perturbado é dado por:

$$\boxed{| \psi_n \rangle = | \phi_n \rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_m | \hat{H}_p | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} | \phi_m \rangle .}$$

Para calcular a correcção de 2ª ordem, procedemos do mesmo modo. Projetamos Eq. (2) em $\langle \phi_n |$

Ordem λ^2: $$\langle \phi_n | \left(\hat{H}_0 | \psi_n^{(2)} \rangle + \hat{W} | \psi_n^{(1)} \rangle = E_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle + E_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(2)} | \phi_n \rangle \right)$$

$$\cancel{\langle \phi_n | \hat{H}_0 | \psi_n^{(2)} \rangle} + \langle \phi_n | \hat{W} | \psi_n^{(1)} \rangle = \cancel{E_n^{(0)} \langle \phi_n | \psi_n^{(2)} \rangle} + \cancel{E_n^{(1)} \langle \phi_n | \psi_n^{(1)} \rangle} + E_n^{(2)} \langle \phi_n | \phi_n \rangle$$

Slide anterior

$$E_n^{(2)} = \langle \phi_n | \hat{W} | \psi_n^{(1)} \rangle \xrightarrow{\text{Eq. (3):}}$$

$$\boxed{E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{\left| \langle \phi_m | \hat{W} | \phi_n \rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}}$$

Correcção de 2ª ordem à energia

TPE- caso não degenerado

Em segunda ordem a energia do estado $|n\rangle$ é:

$$E_n = E_n^{(0)} + \langle \phi_n \mid \hat{H}_p \mid \phi_n \rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\left| \langle \phi_m | \hat{H}_p \mid \phi_n \rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + \cdots .$$

Para que a teoria de perturbações funcione, as correcções que produz tem que ser pequenas.

$$| \psi_n \rangle = | \phi_n \rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_m \mid \hat{H}_p \mid \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \mid \phi_m \rangle .$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \langle \phi_n \mid \hat{H}_p \mid \phi_n \rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\left| \langle \phi_m | \hat{H}_p \mid \phi_n \rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + \cdots .$$

Parâmetro: $\dfrac{\langle \phi_m \mid \hat{H}_p \mid \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$

Um bom critério de convergência é então:

$$\left| \frac{\langle \phi_m | \hat{H}_p \mid \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right| \ll 1$$

O que acontece se houver estados degenerados?

Podemos normalizar $| \psi_n \rangle$ de tal modo que: $| \psi_n \rangle_N = Z_n^{1/2} |\psi_n\rangle$. Projetando em $\langle \phi_n |$

$$Z_n^{1/2} = \langle \phi_n | \psi_n \rangle_N$$

A probabilidade de o estado próprio perturbado se encontrar no correspondente estado próprio não perturbado é dado por Z_n

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle_N = 1$$

$$| \psi_n \rangle_N = Z_n^{1/2} |\psi_n\rangle$$

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle_N = 1$$

$$\Longrightarrow$$

$$Z_n^{-1} = \langle \psi_n | \psi_n \rangle = (\langle \phi_n | + \lambda \langle \psi_n^{(1)} | + \lambda^2 \langle \psi_n^{(2)} | + \ldots)(|\phi_n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \ldots)$$

$$= 1 + \lambda^2 \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

TPE - Exemplo

Slide 7: $| \psi_n^{(1)} \rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_m \mid \hat{W} \mid \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \mid \phi_m \rangle \longrightarrow Z_n \simeq 1 - \lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{\left| \langle \phi_m | \hat{W} \mid \phi_n \rangle \right|^2}{\left[E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right]^2}$

EXEMPLO 1: Oscilador carregado num campo eléctrico $\mathcal{E}$

Interacção da carga q com o campo eléctrico produz uma perturbação: $\hat{H}_P = q\mathcal{E}\hat{X}$

O hamiltoniano total será: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_p = -\frac{\hbar}{2m}\frac{d^2}{dX^2} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{X}^2 + q\mathcal{E}\hat{X}$

Como vimos na aula 3, este problema tem solução exacta.

Mudança de variável: $\hat{y} = \hat{X} + q\mathcal{E}/(m\omega^2) \longrightarrow \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dy^2} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{y}^2 - \frac{q^2\mathcal{E}^2}{2m\omega^2}$

Subtrair à energia do oscilador simples a constante $\frac{q^2\mathcal{E}^2}{2m\omega^2}$: $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{q^2\mathcal{E}^2}{2m\omega^2}$

Vamos agora tratar $\hat{H}_P = q\mathcal{E}\hat{X}$ como sendo uma perturbação (faz sentido por exemplo se o campo elétrico for fraco).

TPE - Exemplo

Vimos que em 1ª ordem de TP: $E_n \simeq E_n^0 + \lambda\langle\phi_n|\hat{W}|\phi_n\rangle = E_n^0 + \langle\phi_n|\hat{H}_p|\phi_n\rangle$

$$\hat{H}_P = q\mathcal{E}\hat{X} \longrightarrow E_n^{(1)} = a\langle n \mid \hat{X} \mid n\rangle \quad \text{Como: } \langle n \mid \hat{X} \mid n\rangle = 0) \longrightarrow E_n^{(1)} = 0$$

$$\boxed{E_n = E_n^{(0)} + \langle\phi_n \mid \hat{H}_p \mid \phi_n\rangle + \sum_{m\neq n}\frac{\left|\langle\phi_m|\hat{H}_p \mid \phi_n\rangle\right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + \cdots.} \longrightarrow E_n^{(2)} = q^2\mathcal{E}^2\sum_{m\neq n}\frac{\left|\langle m \mid \hat{X} \mid n\rangle\right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}.$$

Tendo em conta que: $\langle n+1 \mid \hat{X} \mid n\rangle = \sqrt{n+1}\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}, \quad \langle n-1 \mid \hat{X} \mid n\rangle = \sqrt{n}\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}$

A correcção de 2ª ordem é: $E_n^{(2)} = q^2\mathcal{E}^2\left[\frac{|\langle n+1 \mid \hat{X} \mid n\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_{n+1}^{(0)}} + \frac{|\langle n-1 \mid \hat{X} \mid n\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_{n-1}^{(0)}}\right]$

$$\xrightarrow[E_n^{(0)} - E_{n+1}^{(0)} = -\hbar\omega]{E_n^{(0)} - E_{n-1}^{(0)} = \hbar\omega} = -\frac{q^2\mathcal{E}^2}{2m\omega^2}$$

A correcção de 2ª ordem coincide com o resultado exacto.

A correcção ao estado em primeira ordem é: $|\psi_n^{(1)}\rangle = \frac{q\mathcal{E}}{\hbar\omega}\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left\{\sqrt{n} \mid n-1\rangle - \sqrt{n+1} \mid n+1\rangle\right\}$

O estado $|n\rangle$ em 1a ordem de TP: $|\psi_n\rangle = |n\rangle + \frac{q\mathcal{E}}{\hbar\omega}\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left\{\sqrt{n}\,|n-1\rangle - \sqrt{n+1}\,|n+1\rangle\right\}$

EXEMPLO 2: Efeito de Stark no átomo de Hidrogénio

Consideremos um átomo de Hidrogénio sujeito a um campo eléctrico constante, $\vec{\mathcal{E}} = \mathcal{E}\vec{k}$ orientado segundo z:

Considerando apenas a interacção de Coulomb: $\hat{H}_0 = \frac{\hat{\vec{p}}^{\,2}}{2\mu} - \frac{e^2}{r}$

Funções próprias: $\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$

A perturbação neste caso é dada por: $\hat{H}_p = e\vec{\mathcal{E}}\cdot\vec{r} = e\mathcal{E}\hat{Z}$

O único estado não degenrado do átomo de Hidrogénio é $|100\rangle$, logo só podemos usar TP não-degenerada para o estado fundamental do átomo de H, $|100\rangle$.

$$E_{100} = E_{100}^{(0)} + e\mathcal{E}\langle 100\,|\,\hat{Z}\,|\,100\rangle + e^2\mathcal{E}^2 \sum_{nlm\neq 100} \frac{\left|\langle nlm\,|\,\hat{Z}\,|\,100\rangle\right|^2}{E_{100}^{(0)} - E_{nlm}^{(0)}}$$

Problema 5.7

$E_n^{(1)} \propto \langle 100|\hat{Z}|100\rangle = 0$ (regra de selecção de paridade) $\longrightarrow$ A energia do estado fundamental não é corrigida em 1ª ordem

Correções de 2ª ordem: $E_{100} = e^2\mathcal{E}^2 \sum_{nlm\neq 100} \frac{\left|\langle nlm \mid \hat{Z} \mid 100\rangle\right|^2}{E_{100}^{(0)} - E_{nlm}^{(0)}}$

Implica fazer uma soma para um número infinito de estados…

Pode-se usar outro método (ver problema 7.51 do Griff baseado nas eqs. 7.10 e 7.14 do Griff.)…

Da igualdade dos termos em λ obtivemos:

$$\hat{H}_0 \mid \psi_n^{(1)}\rangle + \hat{W} \mid \phi_n\rangle = E_n^{(0)} \mid \psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} \mid \phi_n\rangle \longrightarrow \boxed{[\hat{H}_0 - E_n^{(0)}]\psi_n^{(1)} = -[\hat{W} - E_n^{(1)}]\phi_n}$$

Da igualdade dos termos em λ^2 obtivemos:

$$\hat{H}_0 \mid \psi_n^{(2)}\rangle + \hat{W} \mid \psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)} \mid \psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} \mid \psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} \mid \phi_n\rangle$$

Projetando em $\langle\phi_n|$ temos:

$$\langle\phi_n| \left(\cancel{\hat{H}_0 \mid \psi_n^{(2)}\rangle} + \hat{W} \mid \psi_n^{(1)}\rangle = \cancel{E_n^{(0)} \mid \psi_n^{(2)}\rangle} + E_n^{(1)} \mid \psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} \mid \phi_n\rangle \right)$$

Tendo em conta que $\hat{H}_0$ é hermítico temos: $\boxed{E_n^{(2)} = \langle\phi_n|\hat{W}|\psi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(1)}\langle\phi_n|\psi_n^{(1)}\rangle}$