

# Análise da convergência na Teoria da Perturbação Estacionária

(Convergence Analysis in Stationary Perturbation Theory)

J. Ricardo de Sousa<sup>1</sup>, Débora Coimbra

Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Amazonas

Recebido em 13/02/2004; Aceito em 08/04/2004

Neste trabalho, apresentamos uma revisão da teoria de perturbação na Mecânica Quântica e mostramos que a série perturbativa de Rayleigh-Schrödinger não converge para o resultado exato obtido por integração numérica para o caso do oscilador anarmônico do tipo  $x^4$  e do efeito Stark no átomo de hidrogênio. Abordamos um método de renormalização da energia perturbativa, denominado aproximante de Padé, para contornar o problema da convergência das séries de potências. Como ilustração, tratamos o caso da teoria de perturbação de quarta ordem no oscilador anarmônico  $\lambda x^4$  e verificamos a eficácia do aproximante de Padé em comparação à solução numérica.

**Palavras-chave:** teoria de perturbação estacionária, aproximantes de Padé.

In this work, we take a revision of perturbation theory in Quantum Mechanics and we were shown that Rayleigh-Schrodinger perturbative series did not converge to exact numerical results of anharmonic oscillator or Stark effect in Hydrogen atom. We utilize Pade approximants, as a technique of renormalization of perturbative energies. We treat fourth order perturbation to anharmonic oscillator  $\lambda x^4$  and verify the accuracy of Pade approximants in relation to numerical exact solution.

**Keywords:** stationary perturbation theory, Pade approximants.

## 1. Introdução

No final do século XIX, a Mecânica de Newton e a Teoria de Maxwell do campo eletromagnético constituíam os pilares da Física Clássica. A partir dessa época, a descoberta de uma série de novos fenômenos, incompreensíveis à luz destas teorias clássicas levou à introdução de um conjunto de hipóteses novas, que, anos mais tarde, *crystalizaram-se* no que hoje conhecemos como Mecânica Quântica. Ao lado da Teoria da Relatividade, estas criações da mente humana são os novos pilares da Física Moderna, explicando de forma satisfatória grande parte dos fenômenos microscópicos. O conceito de corpo negro foi introduzido por Kirchhoff [1] em 1860. Somente com o advento da quantização da energia proposta por Max Planck [2] no início do século passado, a fim de estabelecer a fundamentação teórica para a compreensão do equilíbrio entre radiação e matéria, é que foram explicados por completo uma série de novos resultados experimentais observados na época [3]. Recentemente, o artigo de Planck foi traduzido a partir do original alemão e comentado didaticamente em seus aspectos essenciais por Studart [4] (há também, na Ref. [3], uma descrição histórica desse assunto). A idéia principal do novo mundo quântico é que uma partícula material apresenta um comportamento dual, ora como onda, ora como partícula, sendo o mesmo influenciado pelo modo como é observada. A natureza desta dualidade está intrinsecamente associada ao princípio da incerteza de Heisenberg [5], que relaciona a incerteza na precisão de medidas de grandezas

complementares ao quantum de ação (constante de Planck) [44].

Poucos sistemas de interesse físico em Mecânica Quântica podem ser tratados analiticamente de modo exato. A limitação deve-se a grande dificuldade operacional de resolvermos equações diferenciais envolvendo as funções de onda de Schrödinger. Neste sentido, a teoria de perturbação é um dos principais métodos para solucionar problemas de autovalores em física teórica [6]. Porém, em diversos livros-texto disponíveis na literatura [6] (e que são de nosso conhecimento), observamos a apresentação apenas do limite de aplicabilidade desta teoria, raramente conduzindo a uma discussão além das correções de segunda ordem [45]. Em geral, isto pode induzir o leitor a pensar que o aumento da quantidade de termos da série perturbativa implica em um resultado convergente para a correção da energia, em completo acordo com o valor obtido numericamente (para um dado Hamiltoniano) [46].

Infelizmente, as expansões perturbativas (Rayleigh-Schrödinger) só convergem para uma faixa relativamente pequena de valores da constante de acoplamento  $\lambda$ . *Diverge* para a maioria dos potenciais quando um valor arbitrário não-nulo desta constante é considerado [9, 10]. A apresentação desse assunto, limitada apenas a cálculos de correções perturbativas de primeira e segunda ordem, induz ao equívoco da convergência mencionado e a falta dessas informações nos livros-texto de mecânica quântica pode ser vista como uma falha a ser repensada nas obras futuras. Temos observado análises em ordens mais altas da série da expansão

<sup>1</sup>Enviar correspondência para J. Ricardo de Sousa. E-mail: debora@ufam.edu.br.

perturbativa de Rayleigh-Schrödinger somente em livros-texto de teoria quântica de campo [47].

A descrição clássica de um sistema físico tem como ponto de partida as leis de Newton para uma análise precisa do movimento dos corpos, enquanto as interações da radiação com a matéria estão estabelecidas a partir das equações de Maxwell do eletromagnetismo. Por outro lado, no mundo microscópico, a idéia de trajetória, apropriada à Mecânica Clássica, não faz mais sentido devido ao princípio da incerteza de Heisenberg. Assim, uma das possíveis descrições físicas deste novo mundo indica a solução da equação de Schrödinger, que para apenas uma partícula de massa  $m$  é dada por

$$\mathcal{H}\Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (1)$$

na qual  $\mathcal{H}$  é operador Hamiltoniano (cujo autovalor corresponde à energia total) da partícula, definido por

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}, t), \quad (2)$$

sendo  $V(\mathbf{r}, t)$  o potencial,  $h = 6,28 \times 10^{-34}$  J.s a constante de Planck (*quantum* do momento angular,  $\hbar = h/2\pi$ ). A função de onda  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  é uma grandeza complexa desprovida de significado físico próprio, mas a função real  $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$  representa fisicamente a distribuição de probabilidade de encontrar a partícula no instante de tempo  $t$  entre  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ . As grandezas físicas medidas experimentalmente são representadas por números reais. Desta maneira, na formulação da Mecânica Quântica de Schrödinger, a cada observável físico  $\mathcal{A}$  está associado um operador  $\hat{A}$  que na representação das coordenadas corresponde a uma função dependente de  $\mathbf{r}$  e  $t$ , isto é,  $\mathcal{A}(\mathbf{r}, t)$ . Expressamos o valor desta grandeza através de uma média quântica calculada como

$$\langle A \rangle(t) = \int d^3\mathbf{r} \Psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{A} \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (3)$$

Sendo a grandeza mensurável real, da Eq. (3), se  $\langle A \rangle^*(t) = \langle A \rangle(t)$ , o operador associado a essa grandeza tem que ser necessariamente hermitiano [48]. Para o caso da energia potencial não depender do tempo explicitamente,  $V(\mathbf{r})$ , aplicamos o processo de separação de variáveis  $\Psi(\mathbf{r}, t) = \Phi(\mathbf{r})\Omega(t)$ , de modo que a Eq. (1) pode ser reescrita na forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Phi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\Phi(\mathbf{r}) = E\Phi(\mathbf{r}), \quad (4)$$

sendo

$$\Omega(t) = \exp(-iEt/\hbar). \quad (5)$$

Nas Eqs. (4) e (5),  $E$  corresponde à autoenergia e  $\Phi(\mathbf{r})$  à autofunção associada. A Eq. (4), conhecida como a equação de Schrödinger não dependente do tempo, tem, como consequência da Eq. (3), que um valor médio de qualquer observável físico independe do tempo. Dependendo do potencial e das condições de contorno do problema, podemos ter um espectro de energia *discreto* ou *contínuo*. No caso discreto, temos uma partícula num dado potencial  $V(\mathbf{r})$  limitado numa região do espaço, fazendo com que a partícula oscile com uma função de onda  $\Phi(\mathbf{r})$  (*estados ligados*). Por exemplo, uma partícula livre numa caixa unidimensional, limitada entre as regiões  $x = 0$  e  $x = a$ , com valor infinito de potencial nas paredes, tem um espectro de energia dado por  $E_n = n^2 E_1$ , com  $E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$ .

A solução analítica da Eq. (4) só existe para alguns casos simples de potenciais  $V(\mathbf{r})$ . Para os casos mais complexos, como por exemplo  $V(x) = ax^2 + bx^4$  ( $b \neq 0$ ), só existe tratamento numérico. Osciladores anarmônicos são adequados para descrever de modo aproximado as vibrações das moléculas e redes cristalinas, sendo aplicados também em muitos ramos da física, possibilitando o surgimento de problemas não-triviais interessantes [17]. São de particular importância para a teoria quântica de campos e suas expansões perturbativas de ordens maiores (Rayleigh-Schrödinger) são tratadas em muitos livros texto especializados [9, 11].

Para um sistema não interagente, o tratamento numérico é relativamente simples. Quando abordamos um sistema real, temos um sistema de partículas interagentes cuja solução, para a grande maioria dos casos, necessita de recursos computacionais elaborados. Por outro lado, algumas dezenas de métodos aproximativos para tratar sistemas de muitos corpos interagentes têm sido propostos na literatura. Alguns destes métodos mostram certas limitações na procura da solução exata, ou mais próxima da exata. Podemos citar, por exemplo, o problema Kondo [12], associado ao fenômeno existente em algumas ligas metálicas diluídas, as quais apresentam uma diminuição da resistividade  $\rho$  com o aumento da temperatura até o valor característico  $T_K$  (temperatura Kondo, valor para o qual  $\rho$  é mínima) e para  $T > T_K$  temos o crescimento característico da resistividade com a temperatura. Kondo mostrou através de teoria de perturbação até segunda ordem, que o mínimo na resistividade é explicado, mas com um resultado frustrante da divergência da mesma quando a temperatura vai a zero. Na década de sessenta, vários cálculos perturbativos em ordem superiores a dois foram realizados, mas nenhum foi capaz de eliminar a inconsistência física da divergência da resistividade quando  $T \rightarrow 0$ . A natureza do estado fundamental do problema Kondo só foi resolvida na década de setenta, quando Wilson [13] desenvolveu o método numérico do grupo de renormalização, obtendo corretamente um valor finito para a resistividade em  $T = 0K$ .

Os primeiros estudos teóricos do efeito Stark [14], que é caracterizado pela modificação do espectro da energia dos átomos quando submetidos à presença de um campo elétrico uniforme, foram realizados por Epstein e Schwarzschild [15], em 1916, com o auxílio da teoria quântica de Bohr e Sommerfeld (velha mecânica quântica) para o átomo de Hidrogênio. Surpreendentemente, foram capazes de explicar muito bem os dados experimentais da época para o caso de campo elétrico  $\mathbf{E}$  fraco ( $E < 3,5 \times 10^8$  V/cm). A aplicação do campo elétrico  $\mathbf{E}$  modifica a natureza do espectro, transformando níveis discretos em níveis contínuos, isto porque o elétron pode ser ionizado para campos intensos. Além dos desdobramentos dos níveis, outra propriedade importante analisada é a vida média dos elétrons ionizados em função da intensidade do campo elétrico. Em 1926, na tentativa de entender o efeito Stark à luz da teoria quântica moderna, Schrödinger [16], imediatamente após propor sua equação diferencial para a função de onda, Eq. (1), imaginou que o termo adicional  $W = -e\mathbf{E}\cdot\mathbf{r}$  no Hamiltoniano do átomo de Hidrogênio, deveria apenas perturbar os níveis discretos de energia. Assim, para estudar o efeito Stark, Schrödinger propôs a teoria da perturbação. Independentemente e quase simultaneamente, as séries perturbativas foram determinadas até segunda ordem ainda em 1926 [17]. A extensão destes cálculos até

quarta ordem, e mesmo em ordens inferiores, não aplicavam a teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger convencional (a soma sobre estados espectral) [18], mas sim métodos analíticos para a solução de equações diferenciais inhomogêneas acopladas, advindas da abordagem perturbativa. Só em 1974, Alliluev e Malkin foram bem sucedidos nos cálculos das correções de quarta ordem pela teoria convencional, obtendo algebricamente os elementos de matriz do operador  $W$  via dinâmica de simetria de grupo [19] para o átomo de Hidrogênio livre. Apontaram, também, as fontes dos erros aritméticos das tentativas anteriores [20], que são devidos ao rápido aumento da complexidade desta abordagem para termos de ordens elevadas, cujas correções até décima ordem foram apresentadas por métodos não-convencionais, como mencionado [21].

Ironicamente, apesar do sucesso da teoria da perturbação na Mecânica Quântica, a série para o efeito Stark no átomo de Hidrogênio não converge! Muito do crescente interesse na natureza das singularidades da teoria de perturbação deve-se à descoberta de que a expansão perturbativa de Feynman na teoria quântica de campo é divergente [10].

Nas últimas décadas, o surgimento de novas técnicas de teoria de perturbação para ordens elevadas, estimuladas pelos trabalhos de Bender e Wu [22] e de Simon [23] para o oscilador anarmônico, impulsionou a investigação destas ordens da série perturbativa de Rayleigh-Schrödinger, a partir do comportamento assintótico dos coeficientes da expansão perturbativa da energia. Destacamos a técnica de função  $\mathcal{F}$  de Dalgarno, Lewis e Stewart [24], que será aplicada no presente artigo, para o cálculo do efeito Stark quadrático. O conceito chave de tais técnicas é o rearranjo da série de potências, o qual pode ser implementado de diversas maneiras, destacando-se os rearranjos que diferem nas propriedades de convergência [9]. Na abordagem de aproximantes de Padé, uma função racional é construída a partir da série de potências original, sendo esta função formalmente igual à última e tendo um valor bem definido fora do círculo de convergência da mesma. As propriedades básicas desta abordagem estão relatadas em literatura específica [25, 26]. Recentemente, a aproximação de Padé foi aplicada à teoria quântica de campo para estimar o termo de próxima ordem na série perturbativa [27]. Leung e Murakowski propuseram um método de interpolação para os comportamentos em regime de acoplamento grande e pequeno, obtendo valores satisfatórios para as massas de quarks [28, 29]. Jentschura, combinando o método de Borel com aproximantes de Padé, obteve correções perturbativas de altas ordens para o efeito Stark no átomo de Hidrogênio [30]. No Brasil, Aguilera-Navarro e Aguilera-Navarro utilizaram a *Padeização* para melhorar a solução de equações diferenciais pelo método de Frobenius, mostraram sua relação com frações contínuas e com algumas funções especiais [31].

Neste trabalho, analisamos o problema da convergência na teoria da perturbação. Na Seção 2, discorremos sobre a teoria e a aplicamos em várias ordens de perturbações para analisar o estado fundamental do oscilador anarmônico  $\lambda x^4$  e o efeito Stark no átomo de Hidrogênio. Na Seção 3, estudamos o aproximante de Padé, uma forma de renormalização da série perturbativa da energia, aplicando-o ao oscilador anarmônico  $\lambda x^4$ . O objetivo é obter uma expressão fechada para a energia do estado fundamental, como uma função do parâmetro perturbativo que convirja para a solução exata. Na Seção 4, apresentamos nossas considerações

finais.

## 2. Teoria da Perturbação Estacionária

### 2.1. Teoria de Rayleigh-Schrödinger

O ponto de partida para tratar a Eq. (4), consiste inicialmente em separar o Hamiltoniano em duas partes, ou seja

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_o + \lambda W, \quad (6)$$

sendo  $H_o$  o Hamiltoniano de um sistema físico cuja sua solução exata seja conhecida

$$\mathcal{H}_o \Phi_n^{(o)}(\mathbf{r}) = E_n^{(o)} \Phi_n^{(o)}(\mathbf{r}), \quad (7)$$

para a qual o espectro  $\{E_n^{(o)}\}$  é não-degenerado e as funções de onda  $\{\Phi_n^{(o)}(\mathbf{r})\}$  são ortonormalizadas, isto é,

$$\begin{aligned} \langle \Phi_n^{(o)} | \Phi_m^{(o)} \rangle &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} d^3 \mathbf{r} [\Phi_n^{(o)}(\mathbf{r})]^* \Phi_m^{(o)}(\mathbf{r}) = \delta_{nm} \\ &= \begin{cases} 1, & \text{se } n = m \\ 0, & \text{se } n \neq m \end{cases}, \end{aligned} \quad (8)$$

com  $\lambda W$ , chamado o termo perturbativo e  $\lambda$  um parâmetro real e pequeno.

A solução da equação de Schrödinger associada ao Hamiltoniano total (6) depende do parâmetro perturbativo  $\lambda$  conforme

$$\mathcal{H} \Phi_n(\mathbf{r})(\lambda) = E_n(\lambda) \Phi_n(\mathbf{r}, \lambda). \quad (9)$$

No limite de  $\lambda = 0$ , a Eq. (9) reduz-se à solução exata (7), portanto, é intuitivo supor que  $\Phi_n(\mathbf{r}, \lambda)$  e  $E_n(\lambda)$  sejam escritos em séries de potências do parâmetro  $\lambda$ , isto é

$$\Phi_n(\mathbf{r}, \lambda) = \langle \mathbf{r} | \Phi_n(\lambda) \rangle = \sum_{p=0}^{\infty} \Phi_n^{(p)}(\mathbf{r}) \lambda^p, \quad (10)$$

e

$$E_n(\lambda) = \sum_{p=0}^{\infty} E_n^{(p)} \lambda^p, \quad (11)$$

sendo  $\Phi_n^{(p)}(\mathbf{r})$  e  $E_n^{(p)}$  as  $p$ -ésimas correções da autofunção e da autoenergia, respectivamente.

Substituindo as Eqs. (10) e (11) na Eq. (8), com o auxílio das Eqs. (5) e (6) também, após algumas manipulações algébricas (ver qualquer livro citado na Ref. [6]), obtemos as correções da energia e função de onda na forma

$$E_n^{(p)} = \langle \Phi_n^{(0)} | W | \Phi_n^{(p-1)} \rangle, \quad (12)$$

e

$$|\Phi_n^{(p)}\rangle = P_n \left[ W |\Phi_n^{(p-1)}\rangle - \sum_{k=1}^{p-1} E_n^{(k)} |\Phi_n^{(p-k)}\rangle \right], \quad (13)$$

com

$$P_n = \sum_{k \neq n} \frac{|\Phi_k^{(0)}\rangle \langle \Phi_k^{(0)}|}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \quad (14)$$

Para calcular a  $p$ -ésima correção da energia, Eq.(11), é necessário conhecer a correção da função de onda de ordem  $p - 1$ . Por outro lado, para diminuir um pouco os cálculos de correções da energia, Dalgarno [32] provou rigorosamente que o conhecimento das  $p$  correções da função de onda  $\{|\Phi_n^{(0)}\rangle, |\Phi_n^{(1)}\rangle, \dots, |\Phi_n^{(p)}\rangle\}$ , permite calcular as  $2p + 1$  correções da energia  $\{E_n^{(0)}, E_n^{(1)}, E_n^{(2)}, \dots, E_n^{(2p+1)}\}$ . Ou seja, o **teorema**  $2p + 1$  é baseado na seguinte identidade:

$$E_n^{(p+1)} = \langle \Phi_n^{(0)} | W | \Phi_n^{(p)} \rangle \\ = \langle \Phi_n^{(q)} | W | \Phi_n^{(p-q)} \rangle - \sum_{k=1}^q \sum_{r=1}^{p-q} E_n^{(p+1-k-r)} \langle \Phi_n^{(k)} | \Phi_n^{(r)} \rangle, \quad (15)$$

sendo  $q$  um número inteiro e menor que  $p$ .

Por exemplo, se conhecemos as correções  $\{|\Phi_n^{(0)}\rangle, |\Phi_n^{(1)}\rangle, |\Phi_n^{(2)}\rangle\}$  da função de onda, a partir da Eq. (14) podemos obter as correções da energia  $\{E_n^{(0)}, E_n^{(1)}, E_n^{(2)}, E_n^{(3)}, E_n^{(4)}, E_n^{(5)}\}$ , que são dadas por

$$E_n^{(1)} = \langle \Phi_n^{(0)} | W | \Phi_n^{(0)} \rangle, \quad (16)$$

$$E_n^{(2)} = \langle \Phi_n^{(0)} | W | \Phi_n^{(1)} \rangle, \quad (17)$$

$$E_n^{(3)} = \langle \Phi_n^{(1)} | W - E_n^{(1)} | \Phi_n^{(1)} \rangle, \quad (18)$$

$$E_n^{(4)} = \langle \Phi_n^{(1)} | W - E_n^{(1)} | \Phi_n^{(2)} \rangle - E_n^{(2)} \langle \Phi_n^{(1)} | \Phi_n^{(1)} \rangle \quad (19)$$

e

$$E_n^{(5)} = \langle \Phi_n^{(1)} | W - E_n^{(1)} | \Phi_n^{(2)} \rangle - \\ 2E_n^{(2)} \text{Re} \left\{ \langle \Phi_n^{(1)} | \Phi_n^{(2)} \rangle \right\} - E_n^{(3)} \langle \Phi_n^{(1)} | \Phi_n^{(1)} \rangle. \quad (20)$$

Se as autofunções não-perturbadas forem degeneradas, há dois problemas a serem considerados na aplicação do mecanismo descrito anteriormente. Primeiro, na Eq.(14), temos  $E_n^{(0)} = E_k^{(0)}$  e há uma singularidade em  $P_n$ . Segundo, não há garantia de que, no limite  $\lambda \rightarrow 0$ , a Eq. (9) se reduza à Eq. (7). Não é suficiente, portanto, especificar apenas os autovalores de energia, mas é crucial uma escolha conveniente de base [34], como uma combinação linear de autofunções degeneradas não-perturbadas que diagonalize o Hamiltoniano  $\mathcal{H}$ :

$$|\tilde{\Phi}_k\rangle = \sum_m \langle \Phi_m^{(0)} | \tilde{\Phi}_k \rangle |\Phi_m^{(0)}\rangle, \quad (21)$$

efetuando a soma sobre todas as autofunções degeneradas. A partir destas autofunções, é possível construir uma matriz quadrada, cuja ordem é a da degenerescência, para a perturbação  $\langle \tilde{\Phi}_k | W | \tilde{\Phi}_k \rangle$ , a qual é diagonalizada através da solução de equações seculares, ou seja, a obtenção dos autovalores para  $W$  na base  $|\Phi_m^{(0)}\rangle$ . As raízes destas equações correspondem às correções de primeira ordem da energia; as autofunções que diagonalizam  $W$  são as autofunções de ordem zero corretas, para estas a Eq. (9) se reduzirá à Eq. (7) quando  $\lambda \rightarrow 0$ . Para ordens mais elevadas de perturbação devem ser excluídas na Eq. (15) as contribuições das autofunções não-perturbadas no subespaço degenerado considerado.

## 2.2. Aplicações da Teoria de Perturbação

### 2.2.1. Oscilador anarmônico $\lambda x^4$

O oscilador anarmônico quântico é um excelente laboratório para o estudo de uma variedade de métodos perturbativos. Inicialmente, tratamos o problema didático de um oscilador harmônico unidimensional na presença de uma perturbação  $\lambda x^4$ . Sendo

$$\mathcal{H}_o = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2, \quad (22)$$

o Hamiltoniano exatamente solúvel, cuja solução é dada por

$$\Phi_n^{(o)}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi^{1/2} 2^n n!}} H_n(x) e^{-x^2/2}, \quad (23)$$

$$E_n^{(o)} = (2n + 1), \quad (24)$$

na qual escolhemos a notação reduzida  $\hbar^2/2m = k/2 \equiv 1$  e  $H_n(x)$  é o polinômio de Hermite de ordem  $n = 0, 1, 2, \dots$

Por outro lado, a partir das Eqs. (16)-(20), podemos calcular, até quarta ordem, a energia do estado fundamental ( $n = 0$ ),

$$E_o(p = 4, \lambda) = 1 + \frac{3}{4}\lambda - \frac{21}{16}\lambda^2 + \frac{333}{64}\lambda^3 - \frac{30885}{1024}\lambda^4, \quad (25)$$

equivalente à forma

$$E_o(p = 4, \lambda) = 1 + \sum_{r=1}^p E_o^{(r)} \lambda^r. \quad (26)$$

Os setenta e cinco primeiros termos  $E_o^{(r)}$  da série (26) foram calculados por Bender e Wu [22]. Na Tabela 1, apresentamos os primeiros vinte termos. Para valores pequenos do parâmetro  $\lambda$  pequeno, a teoria de Rayleigh-Schrödinger é, a princípio, viável para obter as autoenergias. Por exemplo, escolhendo  $\lambda = 0.1$ , observamos na Tabela 1 para perturbação até décima-ordem, que o erro cometido por esta teoria em comparação à solução numérica é razoável. À medida que a ordem da perturbação aumenta, o erro fica cada vez maior, distanciando assim da solução numérica, como podemos ver explicitamente para o caso da perturbação de ordem superior a  $p = 19$ . Aumentando ainda mais o valor do parâmetro  $\lambda > 0.1$ , observamos que a divergência da série fica explicitamente quantificada em perturbação menor a  $p = 19$ . Porém, para valores de  $\lambda < 0.1$  a série converge em ordem superior a  $p = 19$ .

$r$	$E_o^{(r)}$	$E_o(p, \lambda = 0.1) = 1 + \sum_{r=1}^p \lambda^r E_o^{(r)}$
1	0.75000000(0)	1.075000
2	-1.31250000(0)	1.061875
3	5.20312500(0)	1.067078
4	-3.016113281(1)	1.064062
5	2.238112792(2)	1.066300
6	-1.999462921(3)	1.064301
7	2.077708948(4)	1.066378
8	-2.456891772(5)	1.063921
9	3.256021887(6)	1.067178
10	-4.781043106(7)	1.062396
11	7.708333164(8)	1.070105
12	-1.354432468(10)	1.056560
13	2.577262349(11)	1.082333
14	-5.281751322(12)	1.029516
15	1.169166746(14)	1.145532
16	-2.719757615(15)	0.873556
17	6.778794692(16)	1.551436
18	-1.790210195(18)	-0.238774
19	4.994011921(19)	4.755238
20	-1.467514010(21)	-9.919902

Tabela 1 - Valores dos coeficientes  $E_o^{(r)}$  da série da Rayleigh-Schrödinger para o oscilador anarmônico  $\lambda x^4$  das correções da energia no estado fundamental até a  $p$ -ésima ordem  $E_o(p, \lambda)$  para  $\lambda = 0.1$ . O resultado (numérico) [6] é  $E_o^{num} = 1.065285$ . Os números entre parênteses indicam potências de dez.

Desejando melhor explicitar a análise de convergência em relação ao valor do parâmetro  $\lambda$ , mostramos na Figura 1 o comportamento do valor numérico  $E_o^{num}(\lambda)$  e o valor aproximado obtido em teoria da perturbação até quarta ordem, conforme a Eq. (26). Para  $\lambda = 0.1$ , temos que  $E_o^{num}(\lambda = 0.1) = 1,06529$  e  $E_o(p = 4, \lambda = 0.1) = 1.06406$ , praticamente não havendo diferenças no gráfico  $E_o(\lambda)$  vs.  $\lambda$  (mostrado na Figura 1).

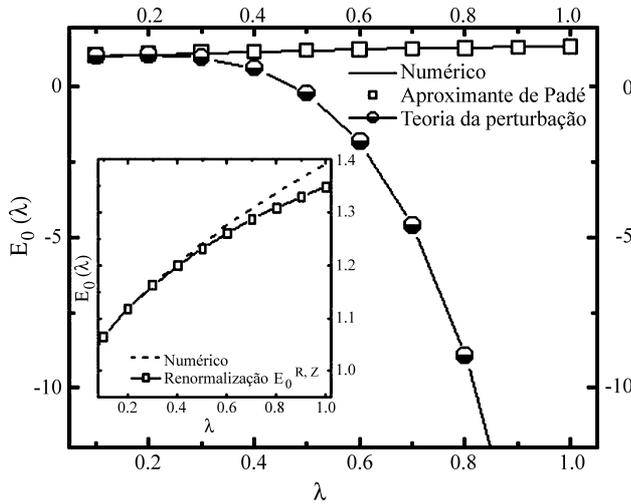


Figura 1 - Comparação entre resultados obtidos numericamente (linha contínua) e os cálculos segundo a teoria de perturbação de Rayleigh Schrödinger (círculos semi-prenhidos) e segundo os aproximantes de Padé (quadrados abertos).

Com o aumento do parâmetro da perturbação  $\lambda$ , o erro

$\Delta(\lambda) \equiv E_o(p = 4, \lambda) - E_o^{num}(\lambda)$  começa a aumentar gradativamente, tornando-se incontrolável a partir de  $\lambda = 0.4$ , para o qual temos um valor não-físico para energia do estado fundamental obtido em perturbação de quarta ordem, que é negativo. Por exemplo, para  $\lambda = 0.5$  obtém-se  $E_o(p = 4, \lambda = 0.5) = -0.18781$ , valor em completo desacordo com o valor esperado positivo para a autoenergia. Para acoplamento forte foi mostrado anos atrás por Simon [23] que a série perturbativa é na forma

$$E_o(p, \lambda) = 1 + \lambda^{1/3} \sum_{r=1}^p A_o^{(r)} \lambda^{-2r/3}, \quad (27)$$

sendo  $A_o^{(r)}$  o coeficiente da  $r$ -ésima ordem da perturbação.

A natureza da divergência na teoria de perturbação foi generalizado na expansão dos diagramas de Feynman em teoria quântica de campo. Cálculos rigorosos para um oscilador, variando a forma  $\lambda x^{2N}$ , mostraram que para a  $n$ -ésima ordem na teoria de perturbação, a correção na energia do estado  $k$ , no limite de valores de  $n \gg 1$ , tem o seguinte comportamento assintótico [38]

$$E_k^{(n)}(N) \simeq \frac{(N-1)(-1)^{n+1} 2^{k-n}}{k! \pi^{3/2}} \Gamma(nN - n + k + 1/2) \left[ \frac{\Gamma(\frac{2N}{N-1})}{\Gamma^2(\frac{N}{N-1})} \right]^{nN - n + 1/2}. \quad (28)$$

Para o caso particular do estado fundamental, a correção da energia do oscilador anarmônico quártico ( $N = 2$ ) é

$$E_o^{(n)}(N = 2) \simeq \frac{(-1)^{n+1} \sqrt{63^n} \Gamma(n + 1/2)}{\pi^{3/2}} \left[ 1 - \frac{95}{72} n^{-1} + \mathcal{O}(n^{-2}) \right], \quad (29)$$

o que mostra claramente a tendência da divergência na série perturbativa, ou seja,  $\lim_{n \rightarrow \infty} \{E_o^{(n)}(N = 2)\} = \infty$ . Usando esta estimativa para as correções de alto valores de  $n$  do oscilador anarmônico quártico, Weniger, Cizek e Vinette [39] mostraram que a série da Eq. (26) diverge segundo uma função hipergeométrica [40] na forma

$$E_o(\lambda) \simeq \frac{\sqrt{24}}{\pi} {}_2F_1(1/2, 1; -3\lambda/2), \quad (30)$$

onde a série desta função hipergeométrica diverge para qualquer valor de  $\lambda \neq 0$ .

### 2.2.2. Efeito Stark

Quando um átomo de um elétron (átomo de Hidrogênio ou hidrogênioide [49]) é submetido a um campo elétrico externo uniforme, ocorre a separação das linhas espectrais em várias outras, as quais apresentam aproximadamente a mesma frequência, fenômeno denominado efeito Stark [33]. O Hamiltoniano  $\mathcal{H}$  para este sistema, descrito segundo a Eq. (6), será

$$\mathcal{H}_o = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r}, \quad (31)$$

com o termo perturbativo na forma

$$\lambda W = -e|\mathbf{E}|z. \quad (32)$$

A constante  $e$  representa a carga do elétron e  $\mathbf{E}$  o campo elétrico externo escolhido na direção  $z$ . Uma vez que a perturbação  $W \rightarrow$

$\infty$  se  $z \rightarrow -\infty$ , partículas ligadas para  $\mathcal{H}_o$  podem agora escapar e, todo estado ligado pode, formalmente, adquirir um tempo de vida finito [34]. Devido aos três graus de liberdade independentes, o Hamiltoniano não-perturbado, dado pela Eq. (31), satisfaz a

$$\mathcal{H}_o \Phi_{nlm}(\mathbf{r}) = E_n^{(0)} \Phi_{nlm}(\mathbf{r}), \quad (33)$$

$$\text{com } E_n^{(0)} = \frac{E_{1s}}{n^2} = -\frac{13.6}{n^2} \text{ eV e}$$

$$\begin{aligned} \Phi_{nlm}(\mathbf{r}) &= \langle \mathbf{r} | nlm \rangle = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \\ &= C_{nml} \frac{a_o}{r} e^{-r/a_o} \mathcal{L}_{nl} \left( \frac{r}{a_o} \right) Y_{lm}(\theta, \varphi), \end{aligned} \quad (34)$$

na qual  $a_o$  representa o raio de Bohr,  $C_{nml}$  é a constante de normalização,  $\mathcal{L}_{nl} \left( \frac{r}{a_o} \right)$  e  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  são funções especiais denominadas polinômios de Laguerre e harmônicos esféricos, respectivamente. O conjunto  $\{n, l, m\}$  são os números quânticos, que podem assumir os valores  $n = 1, 2, 3, \dots$ ,  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$  e  $m = -l, -(l-1), \dots, l-1, l$ . A quantidade  $e|\mathbf{E}|$  corresponde à constante de acoplamento  $\lambda$  e a correção da energia do estado fundamental, segundo a Eq. (16), é dada por

$$E_{100}^{(1)} = e|\mathbf{E}| \langle 100 | z | 100 \rangle, \quad (35)$$

cujos resultados são nulos, pois  $|100\rangle$  é autofunção da paridade do operador  $W$  e  $z$  é uma função ímpar. Desta forma, no estado fundamental não existe perturbação na energia que seja linear em  $|\mathbf{E}|$ , implicando no fato de o átomo não possuir momento de dipolo elétrico permanente no estado fundamental. O primeiro estado excitado ( $n=2$ ) apresenta degenerescência quádrupla,  $|200\rangle$ ,  $|210\rangle$ ,  $|211\rangle$  e  $|21-1\rangle$  de modo que, o efeito Stark linear para este nível envolve a resolução da equação secular na forma

$$\begin{vmatrix} -E^{(2)} & \langle 200 | W | 210 \rangle & 0 & 0 \\ \langle 210 | W | 200 \rangle & -E^{(2)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E^{(2)} \end{vmatrix} = 0, \quad (36)$$

na qual

$$\begin{aligned} \langle 210 | W | 200 \rangle &= (\langle 200 | W | 210 \rangle)^\dagger \\ &= \frac{e|\mathbf{E}|}{16a_o^4} \int_0^\infty \int_{-1}^1 r^4 \left( 2 - \frac{r}{a_o} \right) r^2 d(\cos \theta) dr \\ &= -3e|\mathbf{E}| a_o. \end{aligned}$$

A solução da Eq. (36) será  $E^{(2)} = 0$  (com dupla degenerescência),  $E^{(2)} = 3e|\mathbf{E}| a_o$  e  $E^{(2)} = -3e|\mathbf{E}| a_o$ . Isto significa que, em seu primeiro estado excitado, o átomo de Hidrogênio comporta-se como se tivesse um momento de dipolo permanente de magnitude  $3e|\mathbf{E}| a_o$ , podendo estar orientado em três direções: paralelo, antiparalelo ou perpendicular ao campo externo. Se o elétron é tratado como uma partícula relativística com spin, a degenerescência para  $E^{(2)} = 0$  é removida (*Lamb shift*) [35].

Para o termo perturbativo de segunda ordem, considerando a

Eq. (17), temos

$$\begin{aligned} E_{100}^{(2)} &= \langle 100 | W | \Phi_n^{(1)} \rangle \\ &= e^2 |\mathbf{E}|^2 \sum_{n'l'm' \neq (1,0,0)} \frac{|\langle 100 | z | n'l'm' \rangle|^2}{E_{1s}^{(0)} - E_{n'}^{(0)}} \\ &= e^2 |\mathbf{E}|^2 \sum_{n'l'm'} \frac{|\langle 100 | z | n'l'm' \rangle|^2}{E_{1s}^{(0)} \left( 1 - \frac{1}{n'^2} \right)}, \end{aligned} \quad (37)$$

uma vez que  $\langle n'l'm' | z | nlm \rangle = 0$ , a menos que  $l' = l \pm 1$  e  $m' = m$ , por considerações de paridade e pelo Teorema de Wigner-Eckart [34]. Na Eq. (37), a soma em  $n'$  inclui todos os estados ligados  $|nlm\rangle$  para  $n' > 1$  e ainda todos os estados contínuos de energia positiva. Uma das maneiras de implementar [6, 7] o somatório da Eq. (37) exatamente [50] foi desenvolvida por A. Dalgarno e T. Lewis [24] e consiste em encontrar um operador  $\mathcal{F}$  satisfazendo à

$$z|100\rangle = (\mathcal{F}\mathcal{H}_o - \mathcal{H}_o\mathcal{F})|100\rangle,$$

isto é, o operador  $z$  sendo descrito como o comutador deste operador  $\mathcal{F}$  e o operador Hamiltoniano do sistema não-perturbado, com

$$\langle n'l'm' | z | 100 \rangle = \langle n'l'm' | \mathcal{F}\mathcal{H}_o | 100 \rangle - \langle n'l'm' | \mathcal{H}_o\mathcal{F} | 100 \rangle \quad (38)$$

e

$$\begin{aligned} \sum_{n'l'm'} \frac{|\langle 100 | z | n'l'm' \rangle|^2}{E_{1s}^{(0)} \left( 1 - \frac{1}{n'^2} \right)} &= \sum_{k \neq 0} \langle 0 | z | k \rangle \langle k | \mathcal{F} | 0 \rangle \\ &= \langle 0 | z \mathcal{F} | 0 \rangle - \langle 0 | z | 0 \rangle \langle 0 | \mathcal{F} | 0 \rangle, \end{aligned} \quad (39)$$

$|0\rangle$  representando o estado fundamental não-perturbado. Escolhendo  $\mathcal{F}$  como função unicamente das coordenadas, uma equação diferencial pode ser obtida da Eq. (38), podendo ser expressa em coordenadas esféricas polares e resolvida por separação de variáveis. Assim,  $\mathcal{F}$  fica dado na forma

$$\mathcal{F} = -\frac{\mu a_o}{\hbar^2} \left( \frac{r}{2} + a_o \right) z, \quad (40)$$

com  $\mu$  sendo a massa reduzida e

$$\sum_{n'l'm'} \frac{|\langle 100 | z | n'l'm' \rangle|^2}{E_{1s}^{(0)} \left( 1 - \frac{1}{n'^2} \right)} = -\frac{\mu a_o}{\hbar^2} \left( \frac{1}{2} \langle r^3 \rangle_0 + a_o \langle r^2 \rangle_0 \right). \quad (41)$$

Como

$$\langle r^n \rangle_0 = \frac{1}{\pi a_o^3} \int d\Omega \int_0^\infty r^{n+2} \exp\left(-\frac{2r}{a_o}\right) dr = \frac{a_o^n}{2^{n+1}} (n+2)! \quad (42)$$

resulta para a correção da energia em segunda ordem

$$E_{100}^{(2)} = -\frac{e^2}{2a_o} - \frac{9}{4} a_o^3 |\mathbf{E}|^2. \quad (43)$$

Considerando a Eq. (37) é possível obter as correções até décima ordem. [21], apresentadas na Tabela 2. Nota-se que as correções de ordem ímpar não aparecem, devido à paridade de  $W$ , e também, que a série diverge, mesmo que o valor de  $|\mathbf{E}|$  seja pequeno. A divergência matemática da série corresponde à possibilidade de que o elétron no estado fundamental, por exemplo,

possua uma probabilidade finita (embora pequena) de se encontrar suficientemente afastado do núcleo, onde a interação com o campo elétrico seja mais forte que a interação coulombiana. Os níveis de energia perturbados são meta-estáveis. Dos resultados apresentados nesta seção, vimos que a série perturbativa de Rayleigh-Schrödinger diverge para os dois problemas simples analisados, sendo provado rigorosamente para qualquer tipo de potencial.

$E_{100}^{(4)}$	$-55,546875 (a_o  \mathbf{E} )^4$
$E_{100}^{(6)}$	$-4907,771484 (a_o  \mathbf{E} )^6$
$E_{100}^{(8)}$	$-794236,9264 (a_o  \mathbf{E} )^8$
$E_{100}^{(10)}$	$-194531960,4 (a_o  \mathbf{E} )^{10}$

Tabela 2 - Termos da série perturbativa para o Efeito Stark no átomo de hidrogênio.

### 3. Renormalização da energia: Aproximante de Padé

Vimos, anteriormente, dois problemas clássicos não solúveis na mecânica quântica que foram resolvidos de forma aproximada usando a teoria de perturbação. Verificamos que ambos apresentaram divergências na série perturbativa, o que limita assim a aplicabilidade deste formalismo aproximativo para estimar valores precisos para as autoenergias da equação de Schrödinger estacionária. Diversas técnicas têm sido desenvolvidas para contornar esta divergência, como por exemplo aproximante de Padé [25], expansão  $\delta$  [41], expansão dimensional [42], expansão de acoplamento forte

[43], etc. Neste trabalho, usaremos a aproximação de Padé para estudar o aspecto da divergência da série perturbativa do oscilador anarmônico quártico.

Uma aproximação de Padé é uma transformação formal dos  $n$  primeiros termos de uma série de potenciais numa função racional [29]. A função racional, denominada Aproximante de Padé, é expressa como a razão de dois polinômios, cuja expansão em série de Taylor reproduz completamente a série de potências original até a ordem  $n$ . O Aproximante de Padé foi proposto em 1892 pelo matemático francês Padé, para contornar o problema da convergência das séries de potência (raio de convergência). Mas, somente a partir de 1981, este método de convergência ficou amplamente difundido em trabalhos sobre fenômenos críticos [23].

Dada  $F(z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n$  uma função racional, definimos o aproximante de Padé de ordem  $[N, M]$  como o quociente de dois polinômios  $P_M(z)$  e  $Q_N(z)$  de ordem  $M$  e  $N$ , respectivamente, ou seja,

$$F^{[N,M]}(z) \equiv \frac{P_M(z)}{Q_N(z)} = \frac{p_0 + p_1 z + p_2 z^2 + \dots + p_M z^M}{q_0 + q_1 z + q_2 z^2 + \dots + q_N z^N}, \tag{44}$$

sendo os coeficientes dos polinômios  $P_M(z)$  e  $Q_N(z)$  determinados univocamente com uso dos primeiros  $M + N + 1$  coeficientes da expansão  $F(z)$  pela resolução de um sistema de equações lineares. A Eq.(44) pode ainda ser reescrita em forma mais compacta na qual  $a_K = 0$  para  $K < 0$ , e o quociente da Eq. (44) é não nulo. Em comparação à série truncada, o Aproximante de Padé mantém fidelidade à verdadeira  $F(z)$  para  $z$  além do raio de convergência da mesma, apesar de ser impossível de determinar a acurácia ou o maior valor de  $|z|$  que pode ser alcançado antes que a aproximação falhe [29].

$$F^{[N,M]}(z) = \frac{\begin{array}{cccc|cccc} a_{M-N+1} & a_{M-N+2} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & a_{M+1} & \\ \cdot & \\ \cdot & \\ \cdot & \\ \cdot & \\ a_M & a_{M+1} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & a_{M+N} & \\ \sum_{K=N}^M a_{K-N} z^k & \sum_{K=N-1}^M a_{K-N+1} z^k & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \sum_{K=0}^M a_K z^k & \end{array}}{\begin{array}{cccc|cccc} a_{M-N+1} & a_{M-N+2} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & a_{M+1} & \\ \cdot & \\ \cdot & \\ \cdot & \\ \cdot & \\ a_M & a_{M+1} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & a_{M+N} & \\ z^N & z^{N-1} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 1 & \end{array}}, \tag{45}$$

Consideremos o caso simples da série perturbativa até quarta ordem para a energia do estado fundamental do oscilador anarmônico  $\lambda x^4$ , que foi descrito em detalhes na Seção 2, dado pela Eq. (25). Usando  $N = M = 2$  na Eq. (44), encontramos a energia renormalizada  $E_o^{[2,2]}(\lambda)$  na forma

$$E_o^{[2,2]}(\lambda) = \frac{3968 + 31724\lambda + 39134\lambda^2}{3968 + 28748\lambda + 22781\lambda^2}. \quad (46)$$

Simon provou rigorosamente [23] que, qualquer sucessão de termos do aproximante de Padé  $E_o^{[N, N+j]}(\lambda)$ , para  $j \geq 0$  associado à série  $E_o(\lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n \lambda^n$ , converge uniformemente ao resultado exato, mostrando a eficácia deste método de convergência para a análise de problemas complexos em geral.

Na Figura 1 comparamos os resultados de  $E_o(\lambda)$  vs.  $\lambda \in [0, 1]$  obtidos usando teoria da perturbação (TP) de quarta ordem e o respectivo aproximante de Padé (AP) com o calculado numericamente. Na região onde a perturbação é pequena,  $\lambda < 0.20$ , na qual a teoria de Rayleigh-Schrödinger é aplicável, vemos a coincidência dos resultados, mostrando a equivalência de ambas as aproximações. Por outro lado, à medida que o parâmetro da perturbação cresce  $\lambda > 0.3$ , a TP vai se distanciando (divergindo) da solução numérica, enquanto o AP apresenta resultados próximos.

Para uma melhor visualização das comparações entre o aproximante de Padé e a solução numérica, inserimos na Figura 1 os resultados de  $E_o(\lambda)$  vs.  $\lambda \in [0, 1]$  obtidos por esses dois métodos, e observamos uma pequena discrepância entre os mesmos, com um erro na segunda casa decimal. Por exemplo, no limite extremo de alta perturbação  $\lambda = 1$ , temos  $E_o^{\text{num}}(\lambda = 1) = 1.39235$  e  $E_o^{[2,2]}(\lambda = 1) = 1.34829$ . Sendo o erro relativo  $\Delta$  dado por

$$\Delta = \frac{E_o^{\text{num}} - E_o^{[2,2]}}{E_o^{\text{num}}},$$

uma vez que  $E_o^{(4)}(\lambda = 1) = -24.52051$ ,  $\Delta = 3, 2 \%$ .

## 4. Considerações finais

Neste trabalho, foi apresentado um estudo sistemático sobre o problema da convergência na teoria da perturbação de Rayleigh-Schrödinger. Esta teoria, concebida para analisar o efeito Stark no átomo de Hidrogênio, é aqui aplicada em várias ordens de perturbações para analisar o estado fundamental do oscilador anarmônico  $\lambda x^4$  e do átomo de Hidrogênio na presença de campo elétrico uniforme. A série perturbativa de Rayleigh-Schrödinger diverge para os dois problemas simples analisados, sendo tal divergência provada rigorosamente para qualquer tipo de potencial. Diversas técnicas têm sido desenvolvidas para contornar esta divergência, como por exemplo aproximante de Padé [25], expansão  $\delta$  [41], expansão dimensional [42], expansão de acoplamento forte [43], etc. O aproximante de Padé, técnica amplamente utilizada no tratamento de fenômenos críticos, foi introduzido como uma forma de renormalização da série perturbativa da energia que elimina o problema da convergência, tendo sido aplicado ao oscilador anarmônico  $\lambda x^4$  para obter uma expressão fechada para a energia do estado fundamental, como uma função do parâmetro perturbativo.

A implementação da teoria de perturbação envolve um trabalho numérico árduo e só é possível em computadores modernos. A aplicação ao oscilador anarmônico aqui considerada ilustra o poder do aproximante de Padé para problemas cuja solução exata seja difícil de obter e para os quais a teoria convencional não converge.

## 5. Agradecimentos

Aos professores Dr. Fernando Aguiar, do Departamento de Física da UFAM e Dr. Antônio Sérgio Magalhães de Castro, do Departamento de Física da UEPG, pela leitura crítica deste trabalho e preciosas sugestões. J. R. S. agradece ao suporte financeiro do CNPq sob a forma de bolsa de produtividade em pesquisa.

## Referências

- [1] G.R. Kirchhoff, *Ann. Phys.* **109**, 275 (1860).
- [2] M. Planck, *Verh. Deut. Phys. Ges.* **2**, 202 (1900); *ibid* **2**, 237 (1900).
- [3] J.M.F. Bassalo, *Rev. Bras. Ens. Fis.* **18**, 30 (1996).
- [4] N. Studart, *Rev. Bras. Ens. Fis.* **22**, 523 (2000).
- [5] W. Heisenberg, *Z. Phys.* **43**, 172 (1927).
- [6] S. Gasiorowicz, *Física Quântica* (Guanabara Dois, 1979); R.M. Eisberg, *Fundamentos da Física Moderna* (Guanabara Dois, 1979); A. Messiah, *Quantum Mechanics* (North Holland, 1966); L.I. Schiff, *Quantum Mechanics* (McGraw-Hill, 1965); R.H. Dicke and J.P. Wittke, *Introduction to Quantum Mechanics* (Addison-Wesley, 1963); W. Pauli, *General Principles of Quantum Mechanics* (Springer-Verlag, 1980); L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Quantum Mechanics* (Pergamon Press, 1958); R.P. Feynman and A.R. Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals* (McGraw-Hill, 1965); P.A.M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics* (Oxford University Press, 1958); L.V. Tarasov, *Basic Concepts of Quantum Mechanics* (MIR, 1980); R. Shankar, *Principles of Quantum Mechanics* (Plenum Press, 1994), 2nd ed.; D.J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics* (Prentice Hall, 1995); R.W. Robinett, *Quantum Mechanics* (Oxford University Press, 1997); J.J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics* (Addison-Wesley, 1994); G. Baym, *Lectures on Quantum Mechanics* (W.A. Benjamin, 1969); C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë, *Quantum Mechanics* (John Wiley & Sons, 1977), v. II; J. Leite Lopes, *A Estrutura Quântica da Matéria* (Editora Erca, 1992).
- [7] Eugene Merzbacher, *Quantum Mechanics* (Wiley International Edition, 1970).
- [8] P. Murilo Oliveira e S. Costa Ribeiro, *Rev. Ens. Fis.* **3**, 3 (1981).
- [9] J. Killingbeck, *Rep. Prog. Phys.* **40**, 963 (1977).
- [10] C.M. Bender and L.M.A. Bettencourt, *Phys. Rev. D* **54**, 7710 (1996).

- [11] (a) J.W. Negele and H. Orland, *Quantum Many-Particle Systems* (Addison-Wesley Reading, 1988), (b) C. Itzykson e J.B. Zuber, *Quantum Field Theory* (McGraw-Hill, New York, 1980), (c) J. Zinn-Justin, *Quantum Field Theory and Critical Phenomena* (Oxford U.P., Oxford, 1989).
- [12] J. Kondo, *Proc. Theor. Phys.* **32**, 37 (1964).
- [13] K.G. Wilson, *Rev. Mod. Phys.* **47**, 773 (1975).
- [14] J. Stark, *Sitzungsber. K. Preuss. Akad. Wiss. Berlin* **47**, 932 (1913).
- [15] P.S. Epstein, *Phys. Rev.* **28**, 695 (1926); K. Schwarzschild, *Sitzber. Berliner Akad.* 548 (1916).
- [16] E. Schrödinger, *Ann. Physik* **80**, 437 (1926)
- [17] G. Wentzel, *Z. Phys.* **38**, 518 (1926); I. Waller, *Z. Phys.* **38**, 635 (1926); P.S. Epstein, *Nature (London)* **118**, 444 (1926).
- [18] J.N. Silverman and J. Hinze, *Phys. Rev. A.* **37**, 1208 (1988).
- [19] S.P. Alliluev and I.A. Malkin, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **66**, 1283 (1974) [*Sov. Phys.—JETP* **39**, 627 (1974)].
- [20] K. Basu, *Bull. Calcutta Math. Soc.* **26**, 79 (1934); J.D. Beckenstein and J.B. Krieger, *Phys. Rev.* **188**, 130 (1969).
- [21] L.B. Mendelsohn, *Phys. Rev.* **176**, 90 (1968).
- [22] C.M. Bender and T.T. Wu, *Phys. Rev.* **184**, 1231 (1969); *Phys. Rev. Lett.* **16**, 461 (1971).
- [23] B. Simon, *Am. J. Phys.* **58**, 76 (1970).
- [24] A. Dalgarno and J.T. Lewis, *Proc. Roy. Soc. (London)*. **A233**, 70 (1955). A. Dalgarno and A.L. Stewart, *Proc. Roy. Soc. (London)*. **A238**, 269 (1956).
- [25] G. Baker Jr, *Essentials of Padé Approximants* (Academic Press, 1975); G. Baker Jr, *Quantitative Theory of Critical Phenomena* (Academic Press, 1990); G. Baker Jr and P. Graves-Morris, *Padé Approximants* (Cambridge University Press, 1996).
- [26] J.L. Basdevant, *Forts. Phys.* **20**, 283 (1972).
- [27] M.A. Samuel, J. Ellis and M. Karliner, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4380 (1995); M.A. Samuel, G. Li and E. Steinfelds, *Phys. Rev. E* **51**, 3911 (1995).
- [28] C.N. Leung and A.J. Murakowski, *J. Math. Phys.* **41**, 2700 (2000).
- [29] C.N. Leung and Y.Y.Y. Wong, *Am. J. Phys.* **70**, 1020 (2002).
- [30] U.D. Jentschura, *Phys. Rev. A* **64**, 013403-1 (2001); U.D. Jentschura and G. Soff, *J. Phys. A* **34**, 1451 (2001).
- [31] M.C.K. Aguilera - Navarro and V.C. Aguilera-Navarro, *Revista Ciências Exatas e Naturais* **3**, 171 (2001); M.C.K. Aguilera-Navarro and V.C. Aguilera-Navarro, *Revista Ciências Exatas e Naturais* **2**, 73 (2000); M.C.K. Aguilera-Navarro et al., *Revista Ciências Exatas e Naturais* **1**, 53 (2000); M.C.K. Aguilera-Navarro et al., *Rev. Mat. Universitária* **26/27**, 49 (1999).
- [32] A. Dalgarno, in *Stationary Perturbation Theory*, edited by D.R. Bates, *Quantum Theory* (Academic Press, 1966), 3 v.
- [33] E.H. Wichmann, *Quantum Physics; Berkeley Physics Course* (McGraw-Hill, 1971), v. 4 .
- [34] J.J. Sakurai, na Ref. [6].
- [35] J.J. Sakurai, *Advanced Quantum Mechanics* (Addison-Wesley, 1967).
- [36] S. Gasiorowicz, na Ref. [6], p. 249.
- [37] H.A. Bethe and E.E. Salpeter, *Quantum Mechanics of One and Two Electrons Atoms* (Academic Press, 1957).
- [38] G.A. Baker, J.L. Gammel and J. Wills, *J. Math. Anal. Appl.* **2**, 405 (1961). Ver também: i) G.A. Baker and P. Graves-Morris, *Encyclopaedia of Mathematics*, edited by G.C. Rota (Addison-Wesley Reading, 1981), v. 13 and 14; ii) A.J. Guttmann, in *Asymptotic Analysis of Power-Series Expansions*, published in *Phase Transitions and Critical Phenomena* (Academic Press, 1989), v. 13 .
- [39] E.J. Weniger, J. Cizek and F. Vinette, *J. Math. Phys.* **34**, 571 (1993).
- [40] G.B. Arfken and H.J. Weber, *Mathematical Methods for Physicists* (Academic Press, London, 1995), 4<sup>a</sup> ed., p. 796.
- [41] C.M. Bender, K.A. Milton, M. Moshe, S.S. Pinsky and L.M. Simmons Jr., *Phys. Rev. D* **37**, 1472 (1988).
- [42] C.M. Bender, S. Boettcher and L. Lipatov, *Phys. Rev. D* **46**, 5557 (1982).
- [43] C.M. Bender, F. Cooper, G.S. Guralnik and D.H. Sharp, *Phys. Rev. D* **19**, 1865 (1979).
- [44] Para o leitor interessado, recomendamos o volume especial da Revista Brasileira de Ensino de Física **19**, n. 1 (1997), no qual uma grande variedade de assuntos relacionados ao tema foram discutidos e aprofundados.
- [45] Não poderíamos deixar de citar, talvez o único, o livro do professor Eugene Merzbacher [7], que relata sucintamente o problema da convergência da série perturbativa de Rayleigh-Schrödinger na seção 7 do capítulo 17, e que, no rodapé da página 437, cita alguns artigos para maiores detalhes sobre o assunto.
- [46] Ver Refs. 12(a) pag. 376-382; 12(b) pag. 467-463 e 12(c) pag. 835-847.
- [47] Ver, por exemplo, o trabalho da Ref. [8], para uma descrição da solução numérica da equação de Schrödinger para problemas de potenciais unidimensionais.
- [48] Em outras palavras,  $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$ , com  $\hat{A}^\dagger$ , na forma matricial, representando a transposta da complexa conjugada da matriz  $\hat{A}$ .
- [49] Neste caso, inclui-se um fator  $Z$  multiplicativo, correspondente ao número atômico, no potencial coulombiano e  $Z^2$  na autoenergia.
- [50] A grande dificuldade em somar a Eq. (37) reside no cálculo de  $\langle 100 | z | n'l'm' \rangle$ . Pelas restrições mencionadas, este termo torna-se  $\langle 100 | z | n10 \rangle$  e pode ser mostrado que [36, 37]

$$|\langle 100 | z | n10 \rangle|^2 = \frac{2^8 n^7 (n-1)^{2n-5}}{3(n+1)^{2n+5}} a_0^2.$$