

## TEMA 2

### TEORÍA DE PERTURBACIONES ESTACIONARIAS

#### 2.1. TEORÍA DE PERTURBACIONES ESTACIONARIAS

Como sabemos, el operador hamiltoniano juega un papel especial en mecánica cuántica. Sus valores propios determinan los posibles niveles energéticos del sistema correspondiente y, por lo tanto, el valor de los cuantos de energía que el sistema puede absorber o emitir. El hamiltoniano está a su vez relacionado de forma directa con el operador de evolución temporal, de modo que puede escribirse el estado del sistema en todo instante en función de los vectores y valores propios del hamiltoniano estacionario. En definitiva, calcular estos autoestados y autoenergías es uno de los problemas fundamentales que se nos plantea. Por desgracia, tan sólo unos pocos hamiltonianos tienen una solución analítica exacta, de manera que en general hay que recurrir a métodos aproximados..

- Un método de cálculo aproximado de los autoestados y autovalores de un hamiltoniano es la denominada teoría de perturbaciones estacionarias. En este método **tratamos de obtener la solución para un hamiltoniano  $\hat{H}$  a partir de las soluciones conocidas de otro hamiltoniano  $\hat{H}_0$** . Llamaremos hamiltoniano “no perturbado” a  $\hat{H}_0$  y hamiltoniano perturbado a  $\hat{H}$ . La diferencia  $\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}_0$  es lo que se denomina **perturbación**. Nótese que aquí la perturbación no es algo que se “añada” físicamente al sistema en un momento dado. Nada depende del tiempo.

En realidad, el método de perturbaciones no es privativo de la mecánica cuántica, sino que es un método totalmente general para resolver problemas de valores propios. Si acaso, su aplicación en mecánica cuántica es más sencilla porque aquí estamos trabajando necesariamente con operadores lineales autoadjuntos y podemos aprovechar las ventajas que ofrecen éstos.

#### 2.2. PERTURBACIONES PARA NIVELES NO DEGENERADOS

- Consideremos un hamiltoniano  $\hat{H}_0$  del cual conocemos una base de autoestados  $|\psi_j^{(0)}\rangle$  con autoenergías  $E_j^{(0)}$ , es decir,

$$\hat{H}_0|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle \quad \text{con } n = 0, 1, 2, \dots$$

Supondremos que las autoenergías están ordenadas,  $E_0^{(0)} \leq E_1^{(0)} \leq E_2^{(0)}, \dots$  y, de acuerdo con la notación que estamos introduciendo, el nivel energético con energía  $E_n^{(0)}$  será no degenerado si  $E_{n-1}^{(0)} < E_n^{(0)} < E_{n+1}^{(0)}$ .<sup>1</sup>

Pensemos ahora en el hamiltoniano *perturbado*  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$ . Puesto que los  $|\psi_j^{(0)}\rangle$  constituyen una base ortonormal del espacio de Hilbert, los autoestados  $|\psi_n\rangle$  de  $\hat{H}$  con energía  $E_n$  pueden escribirse en la forma  $|\psi_n\rangle = \sum_j c_{nj}|\psi_j^{(0)}\rangle$  donde  $c_{nj}$  es la  $j$ -ésima coordenada de  $|\psi_n\rangle$  en la base de autoestados de  $\hat{H}_0$ . El problema consiste ahora en encontrar los coeficientes  $c_{nj}$  de ese desarrollo. Usando la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para  $\hat{H}$

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}') \sum_j c_{nj}|\psi_j^{(0)}\rangle = E_n \sum_j c_{nj}|\psi_j^{(0)}\rangle \quad \implies \quad \sum_j c_{nj}\hat{H}'|\psi_j^{(0)}\rangle = \sum_j c_{nj}(E_n - E_j^{(0)})|\psi_j^{(0)}\rangle. \quad (2.1)$$

<sup>1</sup> Observe que esta notación permite incluir implícitamente la degeneración de un nivel sin complicar en exceso la notación: basta sobrentender que toda suma sobre estados estacionarios se refiere a una base concreta de los mismos. A su vez, aunque no lo expresemos explícitamente, consideraremos la posibilidad de existencia de niveles del continuo.

Multiplicando escalarmente por  $\langle \psi_k^{(0)} |$ , y teniendo en cuenta la ortonormalidad de los autoestados de  $\hat{H}_0$ , tenemos que

$$\sum_j H'_{kj} c_{nj} = \sum_j c_{nj} (E_n - E_j^{(0)}) \delta_{kj} = c_{nk} (E_n - E_k^{(0)}) \quad \text{con } k, n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.2)$$

siendo  $H'_{kj} = \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}' | \psi_j^{(0)} \rangle$  los elementos de matriz de la *perturbación (estática o estacionaria)*  $\hat{H}'$  en la base de autoestados del hamiltoniano  $\hat{H}_0$ .

Hasta aquí todo es exacto. El sistema (2.2) es un sistema de infinitas ecuaciones algebraicas lineales para todos los  $c_{kj}$ . Además, es un sistema homogéneo, de modo que su *condición de compatibilidad* proporciona también los valores propios  $E_n$ . Pese a tratarse de un sistema infinito, pudiera darse el caso de que los elementos de matriz  $H'_{kj}$  fueran tan simples que permitieran una solución exacta del sistema, o que al menos éste pueda truncarse de un modo razonable y ser sustituido por un sistema finito sin introducir grandes errores. En este último caso estaríamos siguiendo un método formalmente idéntico al método variacional de Ritz que veremos en un próximo tema.

• Aún así, la solución completa de (2.2) es en la práctica inabordable. Es aquí donde entra el método de perturbaciones propiamente dicho. Para ello escribiremos la perturbación en la forma  $\hat{H}' = \lambda \hat{W}$ , donde  $\lambda$  es un parámetro adimensional con valor pequeño.<sup>2</sup> La ecuación (2.2) es entonces

$$c_{nk} (E_n - E_k^{(0)}) = \lambda \sum_j c_{nj} W_{kj} \quad \text{con } W_{kj} = \langle \psi_k^{(0)} | \hat{W} | \psi_j^{(0)} \rangle \quad \text{y } k, n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.3)$$

Si  $\lambda$  es distinto de cero pero muy pequeño, entonces  $E_n$  diferirá de  $E_n^{(0)}$  en una cantidad que tiende a cero con  $\lambda$ . A su vez, si  $E_n$  es una energía no degenerada,  $|\psi_n\rangle$  diferirá de  $|\psi_n^{(0)}\rangle$  también en cantidades que tienden a cero con  $\lambda$ .

Ahora bien, la ecuación (2.3) es formalmente un problema de autovalores y las soluciones  $c_{nk}$  para cada  $n$  están fijadas salvo constante multiplicativa. Esta constante multiplicativa se puede determinar imponiendo la normalización de  $|\psi_n\rangle$ , esto es, que escogido un *orden  $s$  en la teoría de perturbaciones*

$$\sum_k |c_{nk}|^2 = 1 + \mathcal{O}(\lambda^{s+1}).$$

Sin embargo, gracias a que estamos admitiendo que  $|\psi_n\rangle$  y  $|\psi_n^{(0)}\rangle$  son parecidas, por conveniencia puramente matemática vamos a imponer que  $c_{nn} = 1$  a cualquier orden, que es equivalente a imponer

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

En este caso, la solución dada por (2.3) no estará normalizada, debiéndose por tanto normalizar el estado  $|\psi_n\rangle$  tras finalizar los cálculos. Esta desventaja queda compensada por el hecho de que al eliminar una incógnita de (2.3), este sistema de ecuaciones será determinado en el momento en que las autoenergías  $E_n$  verifiquen la condición de compatibilidad.

Dicho esto, supondremos entonces que el nivel  $n$ -ésimo de  $\hat{H}$  es no degenerado y escribamos  $E_n$  y  $c_{nk}$  en forma de desarrollos en potencias de  $\lambda$

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \lambda^3 E_n^{(3)} + \dots \\ c_{nk} &= c_{nk}^{(0)} + \lambda c_{nk}^{(1)} + \lambda^2 c_{nk}^{(2)} + \lambda^3 c_{nk}^{(3)} + \dots \quad \text{si } k \neq n \quad \text{y } c_{nn} = 1 \end{aligned}$$

<sup>2</sup> La elección de dicho parámetro dependerá en la práctica del tipo de perturbación. Por ejemplo, si la perturbación está relacionada con un campo electromagnético, el parámetro puede ser la constante de estructura fina; en problemas de física molecular, el parámetro puede ser alguna potencia de la razón  $m/M$  entre la masa electrónica y la masa nuclear, etc.

(por lo tanto,  $c_{nn}^{(0)} = 1$  mientras que  $c_{ni}^{(i)} = 0$  si  $i = 1, 2, 3, \dots$ ). Evidentemente, estos desarrollos sólo tienen sentido si las series convergen, y la convergencia dependerá del valor de  $\lambda$ . En general, es difícil dar criterios de convergencia estrictos para estos desarrollos. En la práctica, sin embargo, basta con garantizar que las correcciones a órdenes bajos son muy pequeñas con respecto a los valores no perturbados. Aun así, hay toda una plétora de situaciones cuyo tratamiento riguroso va mucho más allá de lo que pretendemos en este curso.

• **A orden cero en teoría de perturbaciones** (que supone, obviamente, despreciar completamente la perturbación  $\hat{H}' = \lambda\hat{W}$ ) tendríamos que  $E_n \simeq E_n^{(0)}$  y que  $|\psi_n\rangle \simeq |\psi_n^{(0)}\rangle$ , lo que es equivalente a afirmar que  $c_{nk}^{(0)} = \delta_{nk}$  (¡claro!).

Por tanto, podemos escribir que

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \lambda^3 E_n^{(3)} + \dots \\ c_{nk} &= \lambda c_{nk}^{(1)} + \lambda^2 c_{nk}^{(2)} + \lambda^3 c_{nk}^{(3)} + \dots \quad \text{si } k \neq n \quad \text{y } c_{nn} = 1. \end{aligned}$$

Introduciendo estos desarrollos en la ecuación (2.3) se obtiene

$$\begin{aligned} (\delta_{nk} + \lambda c_{nk}^{(1)} + \lambda^2 c_{nk}^{(2)} + \lambda^3 c_{nk}^{(3)} + \dots) (-E_k^{(0)} + E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \lambda^3 E_n^{(3)} + \dots) = \\ = \lambda \sum_j (\delta_{nj} + \lambda c_{nj}^{(1)} + \lambda^2 c_{nj}^{(2)} + \lambda^3 c_{nj}^{(3)} + \dots) W_{kj} \end{aligned}$$

y, agrupando términos del mismo orden en  $\lambda$ , resulta

$$\begin{aligned} \lambda \left[ c_{nk}^{(1)} (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) + \delta_{nk} E_n^{(1)} - \sum_j \delta_{nj} W_{kj} \right] + \\ + \lambda^2 \left[ c_{nk}^{(2)} (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) + c_{nk}^{(1)} E_n^{(1)} + \delta_{nk} E_n^{(2)} - \sum_j c_{nj}^{(1)} W_{kj} \right] + \\ + \lambda^3 \left[ c_{nk}^{(3)} (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) + c_{nk}^{(2)} E_n^{(1)} + c_{nk}^{(1)} E_n^{(2)} + \delta_{nk} E_n^{(3)} - \sum_j c_{nj}^{(2)} W_{kj} \right] + \dots = 0 \end{aligned} \quad (2.4)$$

Para que sea cero la suma del polinomio en  $\lambda$  ha de ser cero cada uno de los coeficientes que multiplican a las potencias de  $\lambda$  (dado que dichas potencias son funciones ortogonales). Por lo tanto, exigiendo la anulación sucesiva de cada uno de los términos de (2.4) a diferentes órdenes nos permitirá calcular los coeficientes de los desarrollos.

• **A PRIMER ORDEN DE PERTURBACIONES** tendríamos que  $E_n \simeq E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)}$ . Si imponemos que el término de primer orden en  $\lambda$  en la ecuación (2.4) se anula tenemos que

$$c_{nk}^{(1)} (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) + \delta_{nk} E_n^{(1)} - W_{kn} = 0 \quad \text{para todo } k$$

o, equivalentemente,

$$\begin{cases} E_n^{(1)} = W_{nn} & \text{si } k = n \\ c_{nk}^{(1)} (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) = W_{kn} & \text{si } k \neq n \end{cases} \quad \text{con } k = 1, 2, 3, \dots$$

Como  $c_{nn}^{(1)} = 0$ , lo anterior implica que

$$E_n^{(1)} = W_{nn} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{W} | \psi_n^{(0)} \rangle ; \quad c_{nk}^{(1)} = (1 - \delta_{nk}) \frac{W_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} = (1 - \delta_{nk}) \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{W} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}.$$

Entonces, **la energía del nivel  $E_n$ , supuesto no degenerado, a primer orden de teoría de perturbaciones viene dada aproximadamente por  $E_n^{(0)} + E_n^{(1)}$**

$$E_n \simeq E_{n,\text{orden1}} = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + \lambda \langle \psi_n^{(0)} | \hat{W} | \psi_n^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H} | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (2.5)$$

esto es, el valor esperado de  $\hat{H}$  evaluado sobre el autoestado obtenido a orden cero. A su vez, como  $c_{nn}^{(1)} = 0$ , **el autoestado  $|\psi_n\rangle$  a primer orden de perturbaciones es**

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &\simeq |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |\psi_k^{(0)}\rangle = \\ &\simeq |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{W} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |\psi_k^{(0)}\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \sum_{k \neq n} \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |\psi_k^{(0)}\rangle \end{aligned} \quad (2.6)$$

expresión que será razonable siempre y cuando los coeficientes de la expansión (2.6) sean pequeños, esto es, si

$$\lambda \left| \langle \psi_k^{(0)} | \hat{W} | \psi_n^{(0)} \rangle \right| = \left| \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle \right| \ll \left| E_n^{(0)} - E_k^{(0)} \right|.$$

Esto significa que los elementos de matriz de la perturbación deben ser mucho menores que la separación entre los niveles respectivos.

• El estado obtenido en (2.6) no está normalizado, pero como  $|\psi_n^{(1)}\rangle$  es ortogonal a  $|\psi_n^{(0)}\rangle$  es fácil ver que la norma de estado  $|\psi_n\rangle$  obtenido a primer orden de teoría de perturbaciones es  $1 + \mathcal{O}(\lambda^2)$ , por lo que (2.6) ya estará normalizado si despreciamos términos que vayan como  $\lambda^2$  y órdenes superiores.

• Para obtener los resultados a **SEGUNDO ORDEN DE TEORÍA DE PERTURBACIONES**, debemos sustituir en primer lugar los valores ya obtenidos de los coeficientes  $c_{nk}^{(1)}$  y de  $E_n^{(1)}$  en el término de segundo orden de (2.4). Igualando a cero

$$c_{nk}^{(2)} \left( E_n^{(0)} - E_k^{(0)} \right) + \frac{(1 - \delta_{kn}) W_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} W_{nn} + \delta_{kn} E_n^{(2)} - \sum_j (1 - \delta_{jn}) \frac{W_{jn}}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} W_{kj} = 0 \quad ; \quad \forall k$$

y distinguiendo los casos  $k = n$  y  $k \neq n$  tenemos que

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} - \sum_{j \neq n} \frac{W_{nj} W_{jn}}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} &= 0 && \text{si } k = n \\ c_{nk}^{(2)} \left( E_n^{(0)} - E_k^{(0)} \right) + \frac{W_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} W_{nn} - \sum_{j \neq n} \frac{W_{kj} W_{jn}}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} &= 0 && \text{si } k \neq n \end{aligned}$$

Despejando  $E_n^{(2)}$  de la primera ecuación y  $c_{nk}^{(2)}$  de la segunda, tenemos que

$$E_n^{(2)} = \sum_{j \neq n} \frac{W_{nj} W_{jn}}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad ; \quad c_{nk}^{(2)} = \frac{1 - \delta_{nk}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \left[ -\frac{W_{kn} W_{nn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \sum_{j \neq n} \frac{W_{kj} W_{jn}}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} \right].$$

De esta forma, **la energía del nivel no degenerado  $E_n$  en segundo orden de teoría de perturbaciones es**

$$\begin{aligned} E_n &\simeq E_{n,\text{orden2}} = E_n^{(0)} + \lambda \langle \psi_n^{(0)} | \hat{W} | \psi_n^{(0)} \rangle + \lambda^2 \sum_{j \neq n} \frac{\left| \langle \psi_j^{(0)} | \hat{W} | \psi_n^{(0)} \rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} \\ &= \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H} | \psi_n^{(0)} \rangle + \sum_{j \neq n} \frac{\left| \langle \psi_j^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} \end{aligned} \quad (2.7)$$

A su vez, el estado  $|\psi_n\rangle$  en segundo orden será

$$|\psi_n\rangle \simeq |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |\psi_k^{(0)}\rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(2)} |\psi_k^{(0)}\rangle$$

$$\text{con } c_{nk}^{(1)} = \lambda \frac{(1 - \delta_{nk}) W_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad \text{y} \quad c_{nk}^{(2)} = \frac{1 - \delta_{nk}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \left[ -\frac{W_{kn} W_{nn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \sum_{j \neq n} \frac{W_{kj} W_{jn}}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} \right]$$

$$\text{o bien con } \lambda c_{nk}^{(1)} = \frac{(1 - \delta_{nk}) H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad \text{y} \quad \lambda^2 c_{nk}^{(2)} = \frac{1 - \delta_{nk}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \left\{ -\frac{H'_{kn} H'_{nn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \sum_{j \neq n} \frac{H'_{kj} H'_{jn}}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} \right\} \quad (2.8)$$

Hay que tener en cuenta que el estado dado en (2.8) *no está normalizado hasta orden  $\lambda^2$*  ya que (compruébese) su norma es  $1 + \zeta \lambda^2$  con  $\zeta$  una cierta constante. Es evidente que la forma completa de  $|\psi_n\rangle$  a segundo orden es una expresión bastante complicada.

• El procedimiento para obtener **correcciones a órdenes superiores** es idéntico (e igual o más tedioso). Con paciencia, sin embargo, puede verse que las correcciones hasta cuarto orden a la energía tiene expresiones relativamente sencillas:

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= \langle \psi_n^{(0)} | \hat{W} | \psi_n^{(0)} \rangle \\ E_n^{(2)} &= \langle \psi_n^{(0)} | \hat{W} | \psi_n^{(1)} \rangle \\ E_n^{(3)} &= \langle \psi_n^{(1)} | \hat{W} | \psi_n^{(1)} \rangle - E_n^{(1)} \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle \\ E_n^{(4)} &= \langle \psi_n^{(1)} | \hat{W} | \psi_n^{(2)} \rangle - E_n^{(1)} \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(2)} \rangle - E_n^{(2)} \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle \end{aligned} \quad (2.9)$$

donde las funciones de onda  $|\psi_n^{(i)}\rangle$  son las dadas en (2.8). Observe entonces que para obtener una corrección hasta cuarto orden de la energía “sólo” hace falta obtener las correcciones de la función de ondas hasta segundo orden.

• En general, el cálculo de la energía perturbada hasta segundo orden suele ser más que suficiente en muchos casos aunque, insistamos, la diversidad de situaciones en las aplicaciones del método es enorme. Sin embargo hay una dificultad, ya que la energía hasta segundo orden exige evaluar la corrección de la función de onda hasta primer orden que venía dada por

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{W} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |\psi_k^{(0)}\rangle = \left( \sum_{k \neq n} \frac{|\psi_k^{(0)}\rangle \langle \psi_k^{(0)}|}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \right) \hat{W} |\psi_n^{(0)}\rangle$$

puesto que

$$E_n^{(2)} = \left\langle \psi_n^{(0)} \left| \hat{W} \left( \sum_{k \neq n} \frac{|\psi_k^{(0)}\rangle \langle \psi_k^{(0)}|}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \right) \hat{W} \right| \psi_n^{(0)} \right\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \psi_k^{(0)} | \hat{W} | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{W} | \psi_n^{(1)} \rangle.$$

Este resultado ya se había anticipado en la ecuación (2.9). La dificultad consiste en que la suma se extiende sobre *todos* los estados estacionarios de  $\hat{H}_0$  y, por ejemplo, en el átomo de hidrógeno dichos estados incluyen también los autoestados no normalizados del continuo, con energías mayores que cero. En la práctica, las anteriores expresiones se evalúan numéricamente para cada nivel  $n$  hasta que el resultado obtenido converge dentro de un margen de error numérico prefijado.

Ahora bien, como  $c_{nk}^{(1)} (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) = W_{kn}$ , tenemos que

$$\langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) = \langle \psi_k^{(0)} | \hat{W} | \psi_n^{(0)} \rangle \implies \left\langle \psi_k^{(0)} \left| (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) \right| \psi_n^{(1)} \right\rangle = \langle \psi_k^{(0)} | \hat{W} | \psi_n^{(0)} \rangle \quad \text{si } k \neq n$$

que podemos extender para todo  $k$  de la siguiente forma

$$\langle \psi_k^{(0)} | (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) | \psi_n^{(1)} \rangle = \langle \psi_k^{(0)} | \hat{W} | \psi_n^{(0)} \rangle - \delta_{nk} \langle \psi_k^{(0)} | \hat{W} | \psi_n^{(0)} \rangle = \langle \psi_k^{(0)} | \hat{W} | \psi_n^{(0)} \rangle - E_n^{(1)} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle.$$

Si ahora reagrupamos y tenemos en cuenta que  $\langle \psi_k^{(0)} |$  es autobra de  $\hat{H}_0$  con autovalor  $E_k^{(0)}$ , llegamos a que

$$\langle \psi_k^{(0)} | (E_n^{(0)} - \hat{H}_0) | \psi_n^{(1)} \rangle = \langle \psi_k^{(0)} | \hat{W} - E_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle \quad \text{para todo } k.$$

En consecuencia, se cumple la igualdad (atención al cambio de signo)

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) | \psi_n^{(1)} \rangle = (E_n^{(1)} - \hat{W}) | \psi_n^{(0)} \rangle \quad \text{con } \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0. \quad (2.10)$$

Esta relación 2.10 define una ecuación diferencial inhomogénea para la función de onda  $\psi_n^{(1)}$  cuya solución es única si imponemos la condición señalada  $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0$ . Así, en algunos casos es más fácil resolver (2.10) que obtener  $|\psi_n^{(1)}\rangle$  a través de la ecuación (2.6).

- Para finalizar, conviene tener en cuenta que el parámetro adimensional  $\lambda$  se ha introducido para poder construir el desarrollo perturbativo. Sin embargo, en muchos casos el carácter perturbativo de  $\hat{H}'$  está supuesto implícitamente (por así decirlo,  $\hat{H}'$  es mucho más pequeño que  $\hat{H}_0$ ) por lo que no aparecería explícitamente un parámetro  $\lambda$  asociado a la intensidad de la perturbación. No hay problema alguno: **basta tomar  $\lambda = 1$  y  $\hat{H}' = \hat{W}$  en todas las expresiones de la teoría general**, algo que ya hemos hecho en las expresiones centrales (2.5-2.8) al expresar los resultado en términos de la perturbación  $\hat{H}'$ . Tenga en cuenta que en las expresiones con significado físico directo,  $\hat{W}$  aparece siempre multiplicado por  $\lambda$  y  $|\psi_n^{(s)}\rangle = \sum_k c_{nk}^{(s)} |\psi_k^{(0)}\rangle$  aparece multiplicada por  $\lambda^s$ .

Presentamos ahora algunos ejemplos ilustrativos.

- **Ejemplo 2.1. Consideremos el hamiltoniano  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{x}$ , donde  $\hat{H}_0$  es el hamiltoniano de un oscilador armónico unidimensional de pulsación  $\omega$ . Usando teoría de perturbaciones obtenga los autoestados de  $\hat{H}$  a primer orden y las autoenergías hasta segundo orden.**

En este caso  $\lambda$  no es adimensional pero a efectos de aplicación de las expresiones generales no hay problema alguno si agrupamos los términos convenientemente. De acuerdo con (2.6) tenemos que

$$|\psi_n\rangle \simeq |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{x} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |\psi_k^{(0)}\rangle \quad \text{con } E_n^{(0)} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$$

donde  $|\psi_n^{(0)}\rangle$  es el estado del oscilador sin perturbar. Ahora bien, sabemos que  $\hat{x}$  sólo conecta autoestados consecutivos del oscilador, por lo que

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &\simeq |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda \left( \frac{\langle \psi_{n-1}^{(0)} | \hat{x} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_{n-1}^{(0)}} |\psi_{n-1}^{(0)}\rangle + \frac{\langle \psi_{n+1}^{(0)} | \hat{x} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_{n+1}^{(0)}} |\psi_{n+1}^{(0)}\rangle \right) = \\ &= |\psi_n^{(0)}\rangle + \frac{\lambda}{\hbar \omega} \left( \langle \psi_{n-1}^{(0)} | \hat{x} | \psi_n^{(0)} \rangle |\psi_{n-1}^{(0)}\rangle - \langle \psi_{n+1}^{(0)} | \hat{x} | \psi_n^{(0)} \rangle |\psi_{n+1}^{(0)}\rangle \right). \end{aligned}$$

Los elementos de matriz son sencillos de obtener usando los operadores de creación y destrucción:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{n-1}^{(0)} | \hat{x} | \psi_n^{(0)} \rangle &= \frac{\alpha}{\sqrt{2}} \langle \psi_{n-1}^{(0)} | (\hat{a}^+ + \hat{a}) | \psi_n^{(0)} \rangle = \frac{\alpha}{\sqrt{2}} \langle \psi_{n-1}^{(0)} | \hat{a} | \psi_n^{(0)} \rangle = \sqrt{\frac{n}{2}} \alpha \\ \langle \psi_{n+1}^{(0)} | \hat{x} | \psi_n^{(0)} \rangle &= \frac{\alpha}{\sqrt{2}} \langle \psi_{n+1}^{(0)} | (\hat{a}^+ + \hat{a}) | \psi_n^{(0)} \rangle = \frac{\alpha}{\sqrt{2}} \langle \psi_{n+1}^{(0)} | \hat{a}^+ | \psi_n^{(0)} \rangle = \sqrt{\frac{n+1}{2}} \alpha \end{aligned}$$

y, entonces,

$$|\psi_n\rangle \simeq |\psi_n^{(0)}\rangle + \frac{\lambda \alpha}{\hbar \omega} \sqrt{\frac{n}{2}} |\psi_{n-1}^{(0)}\rangle - \frac{\lambda \alpha}{\hbar \omega} \sqrt{\frac{n+1}{2}} |\psi_{n+1}^{(0)}\rangle$$

(para el estado fundamental,  $n = 0$ , evidentemente el segundo sumando no aparecerá).

En cuanto a las energías, de (2.7) tendríamos que

$$E_n \simeq E_n^{(0)} + \lambda \langle \psi_n^{(0)} | \hat{x} | \psi_n^{(0)} \rangle + \lambda^2 \sum_{j \neq n} \frac{|\langle \psi_j^{(0)} | \hat{x} | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}}.$$

Por simetría, el segundo término es cero por lo que *la corrección a las energías es nula a primer orden*, mientras que el segundo ya lo tenemos evaluado (indirectamente):

$$E_n \simeq E_n^{(0)} + 0 + \frac{\lambda^2}{\hbar\omega} \left( \left| \langle \psi_{n-1}^{(0)} | \hat{x} | \psi_n^{(0)} \rangle \right|^2 - \left| \langle \psi_{n+1}^{(0)} | \hat{x} | \psi_n^{(0)} \rangle \right|^2 \right) \quad (2.11)$$

$$= E_n^{(0)} + \frac{\lambda^2 \alpha^2}{\hbar\omega} \left( \frac{n}{2} - \frac{n+1}{2} \right) = E_n^{(0)} - \frac{\lambda^2 \alpha^2}{2\hbar\omega} \quad (2.12)$$

Sustituyendo  $\alpha^2$  por  $\hbar/(m\omega)$  tenemos, en definitiva, que

$$E_n \simeq E_n^{(0)} - \frac{\lambda^2}{2m\omega^2} = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega - \frac{\lambda^2}{2m\omega^2}$$

y, a segundo orden, todos los niveles se desplazan una cantidad fija  $-\lambda^2/(2m\omega^2)$ .

Las energías exactas son fáciles de obtener, ya que el potencial que actúa sobre la partícula, incluyendo la perturbación, es

$$\frac{1}{2}m\omega^2 x^2 + \lambda x = \frac{1}{2}m\omega^2 \left( x + \frac{\lambda}{m\omega^2} \right)^2 - \frac{\lambda^2}{2m\omega^2}$$

que es un potencial armónico de pulsación  $\omega$ , centrado en  $x_0 = -\lambda/(m\omega^2)$  más un término constante. Por tanto, las energías exactas son

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega - \frac{\lambda^2}{2m\omega^2}$$

que coinciden con las obtenidas a segundo orden de perturbaciones.

• **Ejemplo 2.2.** Supongamos un hamiltoniano  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{W}$ . Demuestre que la corrección a segundo orden verifica

$$0 \geq E_0^{(2)} \geq -\frac{(\Delta \hat{W})_0^2}{E_1^{(0)} - E_0^{(0)}}$$

donde  $(\Delta \hat{W})_0$  es la incertidumbre de  $\hat{W}$  en el estado fundamental no perturbado.

Sabemos que

$$E_0^{(2)} = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{|W_{j0}|^2}{E_0^{(0)} - E_j^{(0)}}$$

pero también que  $E_0^{(0)} - E_j^{(0)} \leq E_0^{(0)} - E_1^{(0)}$  (donde hemos tenido en cuenta que ambos miembros de la desigualdad son negativos) para  $j = 1, 2, 3, \dots$  Entonces

$$E_0^{(2)} = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{|W_{j0}|^2}{E_0^{(0)} - E_j^{(0)}} \geq \sum_{j=1}^{\infty} \frac{|W_{j0}|^2}{E_0^{(0)} - E_1^{(0)}} = \frac{1}{E_0^{(0)} - E_1^{(0)}} \sum_{j=1}^{\infty} \langle \psi_0^{(0)} | \hat{W} | \psi_j^{(0)} \rangle \langle \psi_j^{(0)} | \hat{W} | \psi_0^{(0)} \rangle.$$

Rescribiendo el sumatorio y usando la relación de cierre tenemos que

$$\begin{aligned} E_0^{(2)} &\geq \frac{1}{E_0^{(0)} - E_1^{(0)}} \langle \psi_0^{(0)} | \hat{W} \left( \sum_{j=1}^{\infty} |\psi_j^{(0)}\rangle \langle \psi_j^{(0)}| \right) \hat{W} | \psi_0^{(0)} \rangle = \\ &= \frac{1}{E_0^{(0)} - E_1^{(0)}} \langle \psi_0^{(0)} | \hat{W} (1 - |\psi_0^{(0)}\rangle \langle \psi_0^{(0)}|) \hat{W} | \psi_0^{(0)} \rangle = \\ &= \frac{\langle \psi_0^{(0)} | \hat{W}^2 | \psi_0^{(0)} \rangle - \langle \psi_0^{(0)} | \hat{W} | \psi_0^{(0)} \rangle^2}{E_0^{(0)} - E_1^{(0)}} = - \frac{(\Delta \hat{W})_0^2}{E_1^{(0)} - E_0^{(0)}} \implies E_0^{(2)} \geq - \frac{(\Delta \hat{W})_0^2}{E_1^{(0)} - E_0^{(0)}} \end{aligned}$$

La contribución de segundo orden  $E_0^{(2)}$  es siempre menor o igual que cero, ya que (véase (2.7)) es una suma de términos cuyo numerador es siempre positivo (o cero) y su denominador  $E_0^{(0)} - E_n^{(0)}$  es siempre negativo. Por tanto,  $E_0^{(2)} \leq 0$ , y en definitiva

$$0 \geq E_0^{(2)} \geq - \frac{(\Delta \hat{W})_0^2}{E_1^{(0)} - E_0^{(0)}} \iff 0 \geq \lambda^2 E_0^{(2)} \geq - \frac{(\Delta \hat{H}')_0^2}{E_1^{(0)} - E_0^{(0)}} \quad (2.13)$$

expresión bastante útil puesto que nos da el rango dentro del cual va a estar la corrección  $E_0^{(2)}$ .

• **Ejemplo 2.3.** Dos partículas no interactuantes de masa  $m$  se encuentran en una caja paralelepédica de lados  $a > b > c$ .

Supongamos que las partículas interactúan débilmente entre sí siendo la energía potencial de interacción  $V = A \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ , con  $A > 0$ .

Considerando  $V$  como una perturbación, evalúe las correcciones a las energías obtenidas para los casos siguientes:

- i) Las partículas no son idénticas.
- ii) Las partículas son idénticas y de espín cero.
- iii) Las partículas son idénticas y de espín 1/2, y sus espines son antiparalelos.
- iv) Las partículas son idénticas y de espín 1/2, y sus espines son paralelos.

Solución:

Ya se han resuelto en el tema anterior las energías y las autofunciones espaciales de los casos planteados.

i) Puesto que las partículas no son idénticas, la función de onda espacial no tiene que cumplir ningún requisito de simetría. Entonces la función de onda del estado fundamental no perturbado podrá escribirse como

$$\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{111}(\mathbf{r}_1) \psi_{111}(\mathbf{r}_2)$$

siendo la energía correspondiente

$$E_0 = \varepsilon_{111} + \varepsilon_{111} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{m} \left( \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2} \right)$$

ii) Si las partículas son bosones de espín 0, la función de onda se reduce a la parte espacial que debe ser simétrica respecto al intercambio de partículas. La función de onda del apartado anterior cumple este requisito, de modo que el resultado es el mismo que antes.

iii) Puesto que ahora las partículas son fermiones, la función de onda total debe ser antisimétrica. Si los espines son antiparalelos, la parte espinorial puede ser antisimétrica y, por tanto, la parte espacial puede ser simétrica. De nuevo la función de onda de los dos apartados anteriores cumple este requisito y el resultado es otra vez el mismo. La parte espinorial sería el singlete antisimétrico  $|0 0\rangle$

iv) Sin embargo, si los espines de las partículas son paralelos, la parte espinorial es simétrica y la espacial ha de ser antisimétrica. Puesto que no puede construirse una función antisimétrica no nula



con las dos partículas en sus estados fundamentales por separado, una de las partículas tiene que estar en el primer estado excitado  $\psi_{211}(x, y, z)$ , ya que al ser  $a > b > c$  los niveles energéticos asociados a la coordenada  $x$  son menores que los asociados a las otras coordenadas. En resumen

$$\Psi_0^{(a)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{211}(\mathbf{r}_1)\psi_{111}(\mathbf{r}_2) - \psi_{111}(\mathbf{r}_1)\psi_{211}(\mathbf{r}_2)]$$

con la parte espinorial  $|1 \pm 1\rangle$ , estados a los que corresponde un valor de la energía

$$E_0 = \varepsilon_{211} + \varepsilon_{111} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{m} \left( \frac{5}{2a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2} \right).$$

Si tratamos  $V$  como una perturbación a primer orden, la corrección a la energía de cada uno de los estados sería

$$\begin{aligned} \Delta E &= \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle = \int_{\mathcal{V}} \int_{\mathcal{V}} \Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^* V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 = \\ &= A \int_{\mathcal{V}} |\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1)|^2 d^3\mathbf{r}_1 = A \int_{\mathcal{V}} |\Psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} \end{aligned}$$

donde  $\mathcal{V}$  designa el paralelepípedo. Así, para los casos (i), (ii), (iii) tendríamos que

$$\begin{aligned} \Delta E &= A \int_{\mathcal{V}} |\psi_{111}(\mathbf{r})\psi_{111}(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} = A \int_{\mathcal{V}} |\psi_{111}(\mathbf{r})|^4 d^3\mathbf{r} = \\ &= A \left( \frac{8}{abc} \right)^2 \int_0^a \sin^4 \frac{\pi x}{a} dx \int_0^b \sin^4 \frac{\pi y}{b} dy \int_0^c \sin^4 \frac{\pi z}{c} dz = \\ &= \frac{64A}{abc} \left( \int_0^1 \sin^4(\pi u) du \right)^3 = \frac{64A}{abc} \left( \frac{3}{8} \right)^3 = \frac{27A}{8abc} \end{aligned}$$

por lo que la interacción aumenta la energía.

Por el contrario, para el caso iv)

$$\Delta E = A \int_{\mathcal{V}} |\Psi_0^{(a)}(\mathbf{r}, \mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} = 0$$

ya que  $\Psi_0^{(a)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = 0$ , como corresponde a toda función antisimétrica.

### 2.3. PERTURBACIONES PARA NIVELES DEGENERADOS

La teoría que hemos visto hasta ahora sólo es aplicable, en general, cuando los estados propios del hamiltoniano no perturbado son no degenerados. Si hubiera degeneración, es decir, si hubiera estados  $|\psi_n^{(0)}\rangle$  y  $|\psi_k^{(0)}\rangle$  distintos con  $E_n^{(0)} = E_k^{(0)}$  algunos denominadores en (2.7) y (2.8) se anularían y los correspondientes coeficientes  $c_{nk}^{(1)}$  y energías  $E_n^{(2)}$  se harían infinitos. No obstante, cabe la posibilidad de que la anulación del denominador quede compensada por la anulación de los elementos de matriz  $H'_{kn}$  del numerador. Es decir, las divergencias no aparecen si los elementos de matriz del hamiltoniano de perturbación entre los diferentes estados correspondientes a un mismo nivel degenerado son nulos. En tal caso, podemos seguir utilizando la teoría de perturbaciones sin degeneración. En caso contrario, es decir, si  $(\psi_n^{(0)}, \hat{H}'\psi_k^{(0)}) \neq 0$  y  $E_n^{(0)} = E_k^{(0)}$ , entonces tenemos que modificar el método anterior.

Estas mismas consideraciones nos permiten ver el camino a seguir. Supongamos, en efecto, que para el hamiltoniano  $\hat{H}_0$  existe un nivel no perturbado  $E_n^{(0)}$  con degeneración  $g_n$ , lo que quiere decir que a dicho nivel está asociado no un único estado sino un subespacio de estados  $\mathcal{E}_n^{(0)}$  de dimensión  $g_n$ . Dentro de dicho subespacio podemos elegir arbitrariamente cualquier conjunto de  $g_n$  estados ortogonales para formar una base. Lo que se hace normalmente es escoger estos estados de modo que sean también estados propios de algún otro operador que conmuta con  $\hat{H}_0$ . (Recordemos, por ejemplo, que en el

caso del átomo de hidrógeno se toman estados que sean también estados propios de  $\hat{L}^2$  y  $\hat{L}_z$ ). Llamemos entonces  $\psi_{n\alpha}^{(0)}$  (con  $\alpha = 1, 2, \dots, g_n$ ) a los estados escogidos como base ortonormal del subespacio  $\mathcal{E}_n^{(0)}$  asociado a  $E_n^{(0)}$ .

Introduzcamos ahora la perturbación. Como veremos, si la perturbación no tiene las mismas simetrías que el hamiltoniano  $\hat{H}_0$ , la degeneración se romperá. Si la ruptura es completa, el nivel  $E_n^{(0)}$  degenerado se desdoblará en  $g_n$  niveles  $E_{n\alpha}$  perturbados, a cada uno de los cuales corresponderá un único estado  $|\psi_{n\alpha}\rangle$ . Ahora, para  $\lambda \rightarrow 0$  tendremos evidentemente  $E_{n\alpha} \rightarrow E_n^{(0)}$ , pero ya no podemos asegurar que  $\psi_{n\alpha} \rightarrow \psi_{n\alpha}^{(0)}$ ; lo único que podemos asegurar es que  $\psi_{n\alpha}$  tiende a un estado del subespacio asociado a  $E_n^{(0)}$ , esto es, que  $\psi_{n\alpha} \rightarrow \sum_{\alpha} c_{n\alpha}^{(0)} \psi_{n\alpha}^{(0)}$ . Esto se debe, como hemos dicho, a que la perturbación no tiene la misma simetría que  $\hat{H}_0$  y, por consiguiente, puede mezclar los estados propios de  $\hat{H}_0$ .

Sin embargo, hemos dicho que la elección de los  $\psi_{n\alpha}^{(0)}$  de partida no es única. ¿Qué pasaría si partiéramos de unos  $\psi_{n\alpha}^{(0)}$  que no estuvieran acoplados por la perturbación, es decir, para los que  $(\psi_{n\alpha}^{(0)}, \hat{H}' \psi_{n\beta}^{(0)}) = 0$ ? En este caso, no habría problemas de divergencias, como ya hemos dicho, y podríamos utilizar el mismo método que en ausencia de degeneración. En resumen, lo que tenemos que hacer es encontrar una base estados no perturbados adecuada a la perturbación  $\hat{H}'$  que queremos estudiar. Esta es, en esencia, la idea que subyace al método de perturbaciones en presencia de degeneración.

• Vayamos ahora con el desarrollo formal del método. Vamos a repetir todos los cálculos discriminando el que supondremos único nivel degenerado  $E_n^{(0)}$  con degeneración  $g_n$ . Tenemos entonces

$$\hat{H}_0 |\psi_j^{(0)}\rangle = E_j^{(0)} |\psi_j^{(0)}\rangle \quad \text{para } j \neq n \quad \text{y} \quad \hat{H}_0 |\psi_{n\alpha}^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_{n\alpha}^{(0)}\rangle \quad \alpha = 1, 2, \dots, g_n$$

Las funciones de onda del hamiltoniano perturbado se escriben ahora<sup>3</sup>

$$|\psi_{n\alpha}\rangle = \sum_{j \neq n} c_{n\alpha,j} |\psi_j^{(0)}\rangle + \sum_{\beta} c_{n\alpha,n\beta} |\psi_{n\beta}^{(0)}\rangle$$

y la ecuación (2.2) hay que reescribirla de la forma

$$\sum_{j \neq n} c_{n\alpha,j} \hat{H}' |\psi_j^{(0)}\rangle + \sum_{\beta} c_{n\alpha,n\beta} \hat{H}' |\psi_{n\beta}^{(0)}\rangle = \sum_{j \neq n} c_{n\alpha,j} (E_{n\alpha} - E_j^{(0)}) |\psi_j^{(0)}\rangle + \sum_{\beta} c_{n\alpha,n\beta} (E_{n\alpha} - E_{n\beta}^{(0)}) |\psi_{n\beta}^{(0)}\rangle. \quad (2.14)$$

Multiplicando escalarmente esta ecuación (2.14) por  $\psi_k^{(0)}$  ( $k \neq n$ ) obtenemos

$$\sum_{j \neq n} c_{n\alpha,j} H'_{kj} + \sum_{\beta} c_{n\alpha,n\beta} H'_{k,n\beta} = c_{n\alpha,k} (E_{n\alpha} - E_k^{(0)}). \quad (2.15)$$

Análogamente, multiplicando (2.14) por  $\psi_{n\gamma}^{(0)}$ , perteneciente al nivel degenerado, obtenemos

$$\sum_{j \neq n} c_{n\alpha,j} H'_{n\gamma,j} + \sum_{\beta} c_{n\alpha,n\beta} H'_{n\gamma,n\beta} = c_{n\alpha,n\gamma} (E_{n\alpha} - E_{n\gamma}^{(0)}). \quad (2.16)$$

• Sea de nuevo  $\hat{H} = \lambda \hat{W}$ . Introduzcamos ahora en (2.15) y (2.16) desarrollos en potencias de  $\lambda$  para los coeficientes y las energías y separemos los términos de diferentes órdenes en  $\lambda$ .

La ecuación (2.15) da a orden cero

$$c_{n\alpha,k}^{(0)} (E_{n\alpha}^{(0)} - E_k^{(0)}) = 0 \quad \implies \quad c_{n\alpha,k}^{(0)} = 0 \quad k \neq n$$

<sup>3</sup> Para una mejor comprensión de lo que sigue, hay que tener en cuenta que un único subíndice latino,  $k$  por ejemplo, se refiere a un estado no degenerado, mientras que un par de índices, uno latino seguido de uno griego,  $n\alpha$  por ejemplo, se refieren a un estado degenerado.

Los coeficientes  $c_{n\alpha,n\beta}$  pueden obtenerse entonces introduciendo el resultado anterior en el término de primer orden de la ecuación (2.16) de donde se obtiene

$$\sum_{\beta} c_{n\alpha,n\beta}^{(0)} W_{n\gamma,n\beta} = c_{n\alpha,n\gamma}^{(0)} E_{n\alpha}^{(1)} \implies \sum_{\beta} \left( W_{n\gamma,n\beta} - \delta_{\gamma\beta} E_{n\alpha}^{(1)} \right) c_{n\alpha,n\beta}^{(0)} = 0 \quad \alpha = 1, 2, \dots, g_n \quad (2.17)$$

El sistema (2.17) es un sistema lineal homogéneo de  $g_n$  ecuaciones con las  $g_n$  incógnitas  $c_{n\alpha,n\beta}^{(0)}$  ( $\beta = 1, \dots, g_n$ ). La condición de compatibilidad del sistema es la anulación del determinante, es decir,  $\det \left| \hat{W}_{n\gamma,n\beta} - \delta_{\gamma\beta} E_{n\alpha}^{(1)} \right| = 0$ , lo que generalmente se denomina *ecuación secular*. En otras palabras, las correcciones de la energía a primer orden son los valores propios de la matriz  $\mathbb{W}$ , de dimensiones  $g_n \times g_n$ , cuyos elementos son  $W_{n\gamma,n\beta}$ . Para cada uno de los  $g_n$  valores posibles para  $E_n^{(1)}$  habrá entonces un conjunto de coeficientes  $c_{n\alpha,n\beta}^{(0)}$  con los que construir la función no perturbada  $\sum_{\beta} c_{n\alpha,n\beta}^{(0)} \left| \psi_{n\beta}^{(0)} \right\rangle$ , que es la más adecuada para proceder.

Nótese que la condición de compatibilidad es simplemente la condición de diagonalización de la matriz de perturbación. En otras palabras, si en lugar de escribir la matriz  $W_{n\gamma,n\beta}$  en nuestra base de partida  $\psi_{n\alpha}^{(0)}$ , hacemos una transformación de ejes en el subespacio correspondiente y escribimos la matriz en la base dada por las  $g_n$  combinaciones lineales  $\sum_{\beta} c_{n\alpha,n\beta}^{(0)} \psi_{n\beta}^{(0)}$ , entonces la matriz de perturbación será diagonal y sus elementos diagonales serán precisamente los  $E_n^{(1)}$ . En resumen, la teoría de perturbaciones en presencia de degeneración que acabamos de exponer es simplemente el pequeño rodeo que tenemos que hacer por no haber partido de la base más apropiada de estados propios no perturbados.

A primer orden de perturbaciones, por tanto, la perturbación desdobra el nivel degenerado en tantos autovalores diferentes como tenga la matriz  $W_{n\gamma,n\beta}$  y cada subnivel estará formado por los autovectores correspondientes de la matriz de perturbación.

- En el caso en que la perturbación rompa completamente la degeneración del nivel  $n$ -ésimo de  $\hat{H}_0$  habríamos cubierto el primer objetivo de la teoría de perturbaciones, ya que conoceríamos cabalmente el efecto producido por la perturbación en el espectro de energías. Sin embargo, en el caso más general puede ocurrir que la degeneración no se rompa completamente a primer orden, pues la matriz secular puede tener varios valores propios  $E_{n\alpha}^{(1)}$  iguales. Para entender esto mejor, tenemos que estudiar la relación entre degeneración y simetrías.

En general, la existencia de degeneración en el hamiltoniano no perturbado se debe a que éste posee ciertas simetrías. Por su parte, la perturbación puede tener alguna simetría común con el hamiltoniano no perturbado y otras simetrías no compartidas. La perturbación romperá entonces la degeneración asociada a estas simetrías no compartidas, pero seguirá habiendo degeneración asociada a las simetrías comunes. (Un ejemplo de esto, que veremos en un tema posterior, es el del efecto Stark a primer orden en el átomo de hidrógeno).

Una posibilidad más extrema es que todos los  $E_{n\alpha}^{(1)}$  sean nulos; en este caso, no sólo no se rompe la degeneración sino que no hay ninguna contribución de primer orden a la energía. Esto ocurre evidentemente cuando todos los elementos de la matriz secular, incluidos los diagonales, son nulos. (Un ejemplo de ello, que también estudiaremos, es el caso del efecto Stark a primer orden en el rotor rígido). Para obtener correcciones a la energía debemos ir a órdenes de perturbación mayores. Veamos cómo proceder en esta situación.

La ecuación (2.15) a primer orden en  $\lambda$  da

$$\sum_{j \neq n} c_{n\alpha,j}^{(0)} W_{kj} + \sum_{\beta} c_{n\alpha,n\beta}^{(0)} W_{k,n\beta} = c_{n\alpha,k}^{(0)} E_{n\alpha}^{(1)} + c_{n\alpha,k}^{(1)} \left( E_{n\alpha}^{(0)} - E_k^{(0)} \right)$$

de donde, teniendo en cuenta el resultado que  $c_{n\alpha,j}^{(0)} = 0$ , se obtiene

$$c_{n\alpha,k}^{(1)} = \frac{1}{E_{n\alpha}^{(0)} - E_k^{(0)}} \sum_{\beta} c_{n\alpha,n\beta}^{(0)} W_{k,n\beta}$$

Por su parte, los coeficientes  $c_{n\alpha,n\beta}^{(1)}$  pueden obtenerse imponiendo la normalización de la función de onda a primer orden en  $\lambda$ , tal como hicimos en el caso no degenerado. Por el mismo razonamiento que entonces, podemos tomar  $c_{n\alpha,n\beta}^{(1)} = 0$  sin pérdida de generalidad. Sustituyendo estos valores en el desarrollo a segundo orden en  $\lambda$  de la ecuación (2.16), esto es, en la ecuación

$$\sum_{j \neq n} c_{n\alpha,j}^{(1)} W_{n\gamma,j} + \sum_{\alpha} c_{n\alpha,n\beta}^{(1)} W_{n\gamma,n\beta} = c_{n\alpha,n\gamma}^{(2)} (E_n^{(0)} - E_n^{(0)}) + c_{n\alpha,n\gamma}^{(1)} E_n^{(1)} + c_{n\alpha,n\gamma}^{(0)} E_n^{(2)}$$

obtenemos que

$$\sum_{j \neq n} W_{n\gamma,j} \frac{1}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} \left( \sum_{\beta} c_{n\alpha,n\beta}^{(0)} W_{j,n\beta} \right) = c_{n\alpha,n\gamma}^{(0)} E_n^{(2)}$$

o, reordenando términos,

$$\sum_{\beta} \left( \sum_{j \neq n} \frac{W_{n\gamma,j} W_{j,n\beta}}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} - \delta_{\gamma\beta} E_n^{(2)} \right) c_{n\alpha,n\beta}^{(0)} = 0 \quad \alpha = 1, 2, \dots, g_n \quad (2.18)$$

que nuevamente es un sistema homogéneo de  $g_n$  ecuaciones con  $g_n$  incógnitas. Una vez más, la condición de compatibilidad es la anulación del determinante del sistema. En definitiva, las correcciones a segundo orden de la energía son los valores propios de la matriz, de dimensiones  $g_n \times g_n$ ,  $\mathbb{D}$  cuyos elementos son

$$D_{\alpha\beta} = \sum_{j \neq n} \frac{W_{n\alpha,j} W_{j,n\beta}}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}}. \quad (2.19)$$

Asimismo, para cada uno de estos valores propios hay un conjunto de coeficientes  $c_{n\alpha,n\beta}^{(0)}$  que nos permite formar las combinaciones lineales adecuadas para obtener las mejores funciones de partida.

Por consiguiente, los autovalores de la matriz  $\mathbb{D}$  dada en la ecuación (2.19) son las correcciones a la energía  $E_{n\alpha}^{(2)}$  a segundo orden, mientras que las correcciones a primer orden en  $\lambda$  vienen dadas por los valores propios de la matriz  $\mathbb{W}$  (ambas matrices tiene dimensiones  $g_n \times g_n$ ). La aproximación a  $E_{n,\alpha}$  hasta segundo orden en  $\lambda$  es pues

$$E_{n,\alpha} = E_n^{(0)} + \lambda E_{n\alpha}^{(1)} + \lambda^2 E_{n\alpha}^{(2)}. \quad (2.20)$$

Veamos algunos ejemplos.

• **Ejemplo 2.4. (El efecto Stark en un rotor rígido).** Consideremos una partícula de masa  $M$  y carga  $q$  que se mueve libremente sobre una circunferencia de radio  $R$  situada en el plano  $XY$  y centrada en el origen.

a) Obtenga los niveles energéticos y autofunciones del sistema.

b) Sobre el sistema actúa un débil campo eléctrico  $\vec{\mathcal{E}} = \mathcal{E} \mathbf{e}_x$ . Estudie los efectos lineales y cuadráticos que produce el campo eléctrico sobre los niveles energéticos del sistema.

Solución.

En este caso el sistema sólo tiene un grado de libertad: el ángulo azimutal  $\varphi$ . Por tanto, la energía del sistema sin perturbar es simplemente cinética, siendo el hamiltoniano de evolución

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2MR^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} = \frac{1}{2MR^2} \hat{L}_z^2$$

y los estados estacionarios correspondientes de la forma

$$|m\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi) \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad \text{con} \quad E_m^{(0)} = \frac{\hbar^2 m^2}{2MR^2}$$

El nivel fundamental, entonces, es no degenerado mientras que el resto de los niveles del sistema sin perturbar son degenerados con multiplicidad 2.

La perturbación es

$$\hat{H}' = -q\mathcal{E}\hat{x} = -q\mathcal{E}R\cos\varphi$$

y los elementos de matriz de esta perturbación en la base de autoestados sin perturbar  $|m\rangle$  son

$$\langle n|\hat{H}'|m\rangle = -q\mathcal{E}R\langle n|\cos\varphi|m\rangle = -q\mathcal{E}R\left\langle n\left|\frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2}\right|m\right\rangle$$

pero  $e^{\pm i\varphi}|m\rangle = |m \pm 1\rangle$ , por lo que

$$\langle n|\hat{H}'|m\rangle = -\frac{q\mathcal{E}R}{2}(\delta_{n,m+1} + \delta_{n,m-1})$$

Como cada nivel energético está formado por los estados  $|\pm m\rangle$  vemos que la matriz de la perturbación restringida a cada nivel es idénticamente cero. Por tanto, *el efecto lineal (perturbación a primer orden) que produce el campo eléctrico en el rotor rígido es nulo.*

Tenemos entonces que ir a segundo orden de perturbaciones. Para el nivel fundamental no degenerado  $m = 0$  tenemos que

$$\begin{aligned} E_0 &\simeq E_0^{(0)} + \sum'_m \frac{\langle 0|\hat{H}'|m\rangle\langle m|\hat{H}'|0\rangle}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}} = E_0^{(0)} - \frac{\langle 0|\hat{H}'|1\rangle\langle 1|\hat{H}'|0\rangle}{E_1^{(0)} - E_0^{(0)}} - \frac{\langle 0|\hat{H}'|-1\rangle\langle -1|\hat{H}'|0\rangle}{E_{-1}^{(0)} - E_0^{(0)}} = \\ &= -2\frac{|\langle 0|\hat{H}'|1\rangle|^2}{\hbar^2/(2MR^2)} = -\frac{MR^4q^2\mathcal{E}^2}{\hbar^2} \end{aligned}$$

(se ha indicado con ' que excluimos  $m = 0$  en el sumatorio) resultado que puede interpretarse como la energía de interacción del campo exterior con el dipolo eléctrico inducido por el campo.

Para el resto de los niveles tenemos que diagonalizar la matriz  $2 \times 2$

$$\begin{pmatrix} \mathbb{D}_{n,n} & \mathbb{D}_{n,-n} \\ \mathbb{D}_{-n,n} & \mathbb{D}_{-n,-n} \end{pmatrix} \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots$$

donde

$$\mathbb{D}_{n,n} = \sum_{m \neq \pm n} \frac{\langle n|\hat{H}'|m\rangle\langle m|\hat{H}'|n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \frac{MR^4q^2\mathcal{E}^2}{2\hbar^2} \left( \frac{1}{n^2 - (n-1)^2} + \frac{1}{n^2 - (n+1)^2} \right) = \frac{MR^4q^2\mathcal{E}^2}{\hbar^2} \frac{1}{4n^2 - 1}$$

ya que los únicos sumatorios que contribuyen son  $m = n \pm 1$ . Análogamente

$$\mathbb{D}_{-n,-n} = \mathbb{D}_{n,n} = \frac{MR^4q^2\mathcal{E}^2}{\hbar^2} \frac{1}{4n^2 - 1}$$

y, finalmente,

$$\mathbb{D}_{n,-n} = \mathbb{D}_{-n,n}^* = \sum_{m \neq \pm n} \frac{\langle n|\hat{H}'|m\rangle\langle m|\hat{H}'|-n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \delta_{n,1} \frac{\langle 1|\hat{H}'|0\rangle\langle 0|\hat{H}'|-1\rangle}{E_1^{(0)} - E_0^{(0)}} = \delta_{n,1} \frac{MR^4q^2\mathcal{E}^2}{2\hbar^2}$$

ya que  $\mathbb{D}_{n,-n}$  sólo puede ser no nulo cuando  $n = \pm 1$ . En definitiva, para el nivel  $n$ -ésimo la matriz  $\mathbb{D}$  es

$$\mathbb{D} = \frac{MR^4q^2\mathcal{E}^2}{2\hbar^2} \begin{pmatrix} 2/(4n^2 - 1) & \delta_{n,1} \\ \delta_{n,1} & 2/(4n^2 - 1) \end{pmatrix}.$$

Vemos así que hay una diferencia importante entre el caso del primer nivel excitado  $n = 1$  y el resto de los niveles  $n > 1$ . Para  $n > 1$  la matriz es diagonal y sus valores propios son iguales  $E_{n>1}^{(2)} = e^2\mathcal{E}^2MR^4/((4n^2 - 1)\hbar^2)$ . Así pues, hay un efecto Stark de segundo orden, pero la degeneración no se

rompe para  $n > 1$ . En cambio, para  $n = 1$  los elementos no diagonales son diferentes de cero y la matriz es

$$\mathbb{D} = \frac{MR^4 q^2 \mathcal{E}^2}{\hbar^2} \begin{pmatrix} 1/3 & 1/2 \\ 1/2 & 1/3 \end{pmatrix}$$

cuyos autovalores son

$$E_{1,1}^{(2)} = \frac{5 e^2 \mathcal{E}^2 MR^4}{6 \hbar^2} \quad ; \quad E_{1,2}^{(2)} = -\frac{1 e^2 \mathcal{E}^2 MR^4}{6 \hbar^2},$$

de modo que la perturbación a segundo orden sí rompe la degeneración del nivel  $n = 1$ .

• **Ejemplo 2.5. Un oscilador armónico isótropo bidimensional confinado en el plano XY es perturbado por un potencial  $\hat{V}_p = \lambda \hat{x}^2 \hat{y}$ . Estudie a primer y segundo orden de perturbaciones cómo afecta  $\hat{V}_p$  a los dos primeros niveles del oscilador.**

Solución

Escojamos la base  $|n_x n_y\rangle = |n_x\rangle |n_y\rangle$  para los autoestados del hamiltoniano sin perturbar  $\hat{H}_0$  con  $n_{x,y} = 0, 1, 2, 3, \dots$ , con energías  $E_{n_x+n_y}^{(0)} = (n_x + n_y + 1) \hbar\omega$ . Así, el nivel fundamental de  $\hat{H}_0$ ,  $E_0^{(0)}$ , corresponde al estado  $|00\rangle$ , y el primer excitado,  $E_1^{(0)}$ , corresponde a todo el subespacio generado (la envolvente lineal) por los estados  $\{|01\rangle, |10\rangle\}$ .

Obsérvese que  $\langle n_x n_y | \hat{V}_p | n'_x n'_y \rangle = \lambda \langle n_x | \hat{x}^2 | n'_x \rangle \langle n_y | \hat{y} | n'_y \rangle$ , esto es, la matriz de la perturbación sólo conecta estados para los que  $|n_x - n'_x| = 0, 2$  y  $|n_y - n'_y| = 1$ . Por tanto, la energía del nivel fundamental a primer orden de perturbaciones es

$$E_0 \simeq E_0^{(0)} + \langle 00 | \hat{V}_p | 00 \rangle = \hbar\omega + 0 = \hbar\omega$$

ya que en el elemento de matriz  $|n_y - n'_y| \neq 1$ . En cuanto al primer nivel excitado, de multiplicidad dos, debemos diagonalizar la matriz de la perturbación

$$\mathbb{V}_p = \begin{pmatrix} \langle 01 | \hat{V}_p | 01 \rangle & \langle 01 | \hat{V}_p | 10 \rangle \\ \langle 10 | \hat{V}_p | 01 \rangle & \langle 10 | \hat{V}_p | 10 \rangle \end{pmatrix}$$

pero  $\mathbb{V}_p = 0$  ya que en todos los elementos de matriz o bien  $|n_y - n'_y| \neq 1$  o bien  $|n_x - n'_x| \neq 0, 2$ . En definitiva *el efecto de la perturbación es cero a primer orden para los dos primeros niveles del sistema.*

A segundo orden, la energía del nivel fundamental es

$$E_0 \simeq \hbar\omega + \sum'_{n_x, n_y} \frac{|\langle n_x n_y | \hat{V}_p | 00 \rangle|^2}{\hbar\omega - E_k^{(0)}} = \hbar\omega - \frac{1}{\hbar\omega} \sum'_{n_x, n_y} \frac{|\langle n_x n_y | \hat{V}_p | 00 \rangle|^2}{n_x + n_y}$$

donde con la ' indicamos que  $n_x = n_y = 0$  está excluido del sumatorio. Por lo que hemos dicho, la perturbación sólo conectará  $|00\rangle$  con los estados  $|01\rangle$  y  $|21\rangle$ . Por tanto

$$\begin{aligned} E_0 &\simeq \hbar\omega - \frac{1}{\hbar\omega} \left[ |\langle 01 | \hat{V}_p | 00 \rangle|^2 + \frac{1}{3} |\langle 21 | \hat{V}_p | 00 \rangle|^2 \right] = \\ &= \hbar\omega - \frac{\lambda^2}{\hbar\omega} \left[ |\langle 0 | \hat{x}^2 | 0 \rangle|^2 + \frac{1}{3} |\langle 2 | \hat{x}^2 | 0 \rangle|^2 \right] |\langle 1 | \hat{y} | 0 \rangle|^2. \end{aligned}$$

Usando operadores de creación y destrucción tenemos que

$$E_0 \simeq \hbar\omega - \lambda^2 \alpha^3 \left[ \left| \frac{1}{2} \right|^2 + \frac{1}{3} \left| \frac{1}{2^{1/2}} \right|^2 \right] \left| \frac{1}{2^{1/2}} \right|^2 = \hbar\omega - \frac{5\lambda^2}{24} \alpha^3 \quad \text{con} \quad \alpha = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}.$$

Para evaluar el efecto de la perturbación sobre el primer nivel excitado tenemos que hallar la matriz  $\mathbb{D}$  dada en (2.19). Denotemos  $|\phi_1\rangle = |01\rangle$  y  $|\phi_2\rangle = |10\rangle$ , por lo que

$$\begin{aligned}\mathbb{D}_{1,1} &= \sum_{n_x, n_y} \frac{\langle 01 | \hat{V}_p | n_x n_y \rangle \langle n_x n_y | \hat{V}_p | 01 \rangle}{E_1^{(0)} - E_{n_x + n_y}^{(0)}}; & \mathbb{D}_{2,2} &= \sum_{n_x, n_y} \frac{\langle 10 | \hat{V}_p | n_x n_y \rangle \langle n_x n_y | \hat{V}_p | 10 \rangle}{E_1^{(0)} - E_{n_x + n_y}^{(0)}} \\ \mathbb{D}_{1,2} &= \sum_{n_x, n_y} \frac{\langle 01 | \hat{V}_p | n_x n_y \rangle \langle n_x n_y | \hat{V}_p | 10 \rangle}{E_1^{(0)} - E_{n_x + n_y}^{(0)}} = \mathbb{D}_{2,1},\end{aligned}$$

donde hemos tenido en cuenta que  $\mathbb{V}_p = 0$ . Ahora bien, es fácil ver que  $\mathbb{D}_{1,2} = 0$  ya que no hay ningún estado  $|n_x n_y\rangle$  para el que los elementos de matriz  $\langle 01 | \hat{V}_p | n_x n_y \rangle$  y  $\langle n_x n_y | \hat{V}_p | 10 \rangle$  sean no nulos simultáneamente. Por tanto la matriz  $\mathbb{D}$  es diagonal y, a segundo orden de perturbaciones el nivel se desdobra en dos, con energías

$$\begin{aligned}E_{1,1} &\simeq E_1^{(0)} + \mathbb{D}_{1,1} = 2\hbar\omega + \frac{|\langle 01 | \hat{V}_p | 00 \rangle|^2}{\hbar\omega} + \frac{|\langle 01 | \hat{V}_p | 02 \rangle|^2}{-\hbar\omega} + \frac{|\langle 01 | \hat{V}_p | 20 \rangle|^2}{-2\hbar\omega} + \frac{|\langle 01 | \hat{V}_p | 22 \rangle|^2}{-3\hbar\omega} \\ E_{1,2} &\simeq E_1^{(0)} + \mathbb{D}_{2,2} = 2\hbar\omega + \frac{|\langle 10 | \hat{V}_p | 11 \rangle|^2}{-\hbar\omega} + \frac{|\langle 10 | \hat{V}_p | 31 \rangle|^2}{-3\hbar\omega}\end{aligned}$$

ya que el resto de los términos de los sumatorios son cero. El cálculo de los elementos de matriz es sencillo y se deja como ejercicio.