

11 Teoría de perturbaciones independiente del tiempo

Cuando un problema de autovalores del Hamiltoniano no puede resolverse en forma exacta o cerrada, o que el método de solución es suficientemente complicado, acudimos a un método aproximado. Y hemos usado el método WKB ahora veremos el de perturbaciones independientes del tiempo. Supongamos tener un Hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (214)$$

donde $\hat{V} \neq \hat{V}(t)$ y donde si $\hat{V} \equiv 0$ conocemos las soluciones de

$$\hat{H}_0 |\psi_n^0\rangle = E_n^0 |\psi_n^0\rangle,$$

aquí el superíndice 0 lo usamos para indicar la solución cuando $\hat{V} \equiv 0$. Ahora queremos resolver

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle,$$

donde \hat{V} es considerada una *perturbación* de \hat{H}_0 y no en general el potencial total que se agrega a la energía cinética. Por ejemplo,

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{e^2}{r}$$

para el electrón en el átomo de hidrógeno y la perturbación podría dar cuentas de algún efecto de interacción no tomado en cuenta como por ejemplo la interacción espín-orbita o la acción sobre el átomo de algún campo \mathbf{E} o \mathbf{B} externos.

Vamos a reescribir la ecuación (214) de la siguiente manera

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \epsilon \hat{V},$$

donde $\epsilon \in \mathbb{R}$ y es continuo tomando su valor en $[0, 1]$. Así si $\epsilon = 0$ corresponde al caso no perturbado mientras que $\epsilon = 1$ corresponde al caso perturbado que queremos resolver. **Normalmente se supone que cuando el método perturbativo es aplicado pasamos de un caso a otro en forma continua.**

Introducimos ϵ para ver **a que orden o número de veces aparecerá la perturbación**. El método consistirá en desarrollar las energías y autovectores en potencias de ϵ . Comencemos con un problema sencillo que nos mostrará el tipo de aproximación que queremos desarrollar.

11.1 El problema con dos estados

Usemos un problema exactamente soluble para ejemplificar como sería la expansión en ϵ . Es un problema que se presenta en muchas ocasiones y es constructivo desarrollarlo. Supongamos tener un Hamiltoniano cuya representación espectral es

$$\hat{H} = E_1^0 |1^0\rangle \langle 1^0| + E_2^0 |2^0\rangle \langle 2^0| + \epsilon V_{12} |1^0\rangle \langle 2^0| + \epsilon V_{21} |2^0\rangle \langle 1^0|,$$

donde es evidente el conjunto de autovalores y autovectores cuando $\epsilon = 0$ que son los no perturbados y donde $V_{ij} = \langle i^0 | \hat{V} | j^0 \rangle$. No consideramos a las autoenergías V_{11}, V_{22} pues esto podría directamente ser incluido en los autovalores no perturbados.

La interacción \hat{V} debe ser hermítica o sea $V_{12} = V_{21}^*$ y supongamos además que es real o sea $V_{12} = V_{21}$. Si planteamos el problema de autovalores en forma matricial tendremos

$$\begin{pmatrix} E_1^0 & \epsilon V_{12} \\ \epsilon V_{21} & E_2^0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix},$$

donde $c_{1,2}$ son las componentes de **los autovectores exactos en la base no perturbada**. De

$$\det \begin{pmatrix} E_1^0 - E & \epsilon V_{12} \\ \epsilon V_{21} & E_2^0 - E \end{pmatrix} = 0,$$

obtenemos la ecuación característica

$$(E_1^0 - E)(E_2^0 - E) - \epsilon^2 V_{12}^2 = 0 \rightarrow E^2 - E(E_1^0 + E_2^0) + E_1^0 E_2^0 - \epsilon^2 V_{12}^2 = 0$$

de onde se obtienen las soluciones

$$\begin{aligned} \left. \begin{matrix} E_1 \\ E_2 \end{matrix} \right\} &= \frac{(E_1^0 + E_2^0)}{2} \pm \sqrt{\frac{(E_1^0 - E_2^0)^2}{4} + \epsilon^2 V_{12}^2} \\ &= \frac{(E_1^0 + E_2^0)}{2} \pm \frac{(E_1^0 - E_2^0)}{2} \sqrt{1 + \frac{4\epsilon^2 V_{12}^2}{(E_1^0 - E_2^0)^2}}. \end{aligned}$$

Un problema de este tipo era el que desarrollamos de un espín 1/2 en un campo magnético.

Para decir que una interacción es una perturbación debemos fijar una escala de comparacion y esta podría ser la separación $|E_1^0 - E_2^0|$ y decimos que debería cumplirse

$$2\epsilon |V_{12}| \ll |E_1^0 - E_2^0|,$$

pues la interacción podría ser atractiva o repulsiva, y vemos que si $\epsilon |V_{12}|$ es pequeño comparado con la separación entonces si lo tiramos volveriamos al caso no perturbado.

Pero como podemos ver ya que supusimos hay una dependencia continua con ϵ , podriamos hacer un desarrollo en serie de $\sqrt{1+x} = 1 + \frac{1}{2}x - \frac{1}{8}x^3 + \dots$ y obtener un desarrollo en potencias de la interacción

$$\begin{aligned} E_1 &= E_1^0 + \frac{\epsilon^2 V_{12}^2}{(E_1^0 - E_2^0)} + \dots \\ E_2 &= E_2^0 + \frac{\epsilon^2 V_{12}^2}{(E_2^0 - E_1^0)} + \dots \end{aligned}$$

las cuales podrán ser obtanidas a partir del formalismo general que desarrollaremos.

También si obtuvieramos los coeficientes $c_{1,2}(\epsilon)$ del problema de autovalores podriamos desarrollarlos en potenciales de ϵ . Por ejemplo para el autovector correspondiente para E_1 tendremos

$$\begin{aligned}
\cancel{c_1} E_1^0 + c_2 \epsilon V_{12} &= \cancel{c_1} E_1^0 + c_1 \frac{\epsilon^2 V_{12}^2}{(E_1^0 - E_2^0)} \\
c_2^2 + c_1^2 &= 1 \Rightarrow c_1^2 \frac{\epsilon^2 V_{12}^2}{(E_1^0 - E_2^0)^2} + c_1^2 = 1 \\
c_1^2 &= \frac{1}{\frac{\epsilon^2 V_{12}^2}{(E_1^0 - E_2^0)^2} + 1} \Rightarrow c_1 = \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{\epsilon^2 V_{12}^2}{(E_1^0 - E_2^0)^2}}} \\
c_1 &\approx 1 - \frac{\epsilon^2 V_{12}^2}{2(E_1^0 - E_2^0)^2}, c_2^2 = 1 - c_1^2 \approx \frac{\epsilon^2 V_{12}^2}{(E_1^0 - E_2^0)^2} \Rightarrow c_2 = \frac{\epsilon V_{12}}{(E_1^0 - E_2^0)},
\end{aligned}$$

a orden $\frac{\epsilon^2 V_{12}^2}{(E_1^0 - E_2^0)^2}$ y así

$$|1\rangle = \left(1 - \frac{\epsilon^2 V_{12}^2}{2(E_1^0 - E_2^0)^2}\right) |1^0\rangle + \frac{\epsilon V_{12}}{(E_1^0 - E_2^0)} |2^0\rangle.$$

De igual manera podemos obtener $|2\rangle$. **Fuimos al mismo orden que en el desarrollo de la energía para tener normalización.** Como vamos a tener una expansión en la variable para la energía

$$x = \frac{4\epsilon^2 |V_{12}|^2}{(E_1^0 - E_2^0)^2},$$

y tendrá convergencia si $x < 1$ (serie de potencias), si tomamos $\epsilon = 1$ (recordemos que sólo era para contar ordenes) tendremos la condición

$$|V_{12}| < \frac{|E_1^0 - E_2^0|}{2}.$$

11.2 Desarrollo formal

11.2.1 Caso discreto no degenerado

Supongamos entonces que queremos resolver el problema general y obtener $E_n(\epsilon), |\psi_n(\epsilon)\rangle$. Supongamos para empezar que el espectro no perturbado es no degenerado y discreto. Entonces nos proponemos resolver

$$\left(\hat{H}_0 + \epsilon \hat{V}\right) |\psi_n(\epsilon)\rangle = E_n(\epsilon) |\psi_n(\epsilon)\rangle, \quad (215)$$

como hemos supuesto una dependencia continua con ϵ se pueden plantear desarrollos (el exponente significa orden es decir $i \equiv (i)$)

$$\begin{aligned}
E_n(\epsilon) &= E_n^0 + \epsilon E_n^1 + \epsilon^2 E_n^2 + \dots \\
|\psi_n(\epsilon)\rangle &= \sum_m c_{nm}(\epsilon) |\psi_m^0\rangle, \\
c_n(\epsilon) &= c_n^0 + \epsilon c_n^1 + \epsilon^2 c_n^2 + \dots
\end{aligned}$$

si ahora insertamos en (215) y vamos igualando términos del mismo orden y tendremos, a orden ϵ^0

$$\begin{aligned}\hat{H}^0 \sum_m c_{nm}^0 |\psi_m^0\rangle &= E_n^0 \sum_m c_{nm}^0 |\psi_m^0\rangle \\ \sum_m c_{nm}^0 E_m^0 |\psi_m^0\rangle &= E_n^0 \sum_m c_{nm}^0 |\psi_m^0\rangle,\end{aligned}$$

que sólo puede satisfacerse con

$$c_{nm}^0 = \delta_{nm}.$$

Ahora a orden ϵ^1 tendremos (recordemos que los autovectores no perturbados son ortonormales y cumplen con la completitud)

$$\begin{aligned}\sum_m c_{nm}^1 E_m^0 |\psi_m^0\rangle + \hat{V} |\psi_n^0\rangle &= E_n^0 \sum_m c_{nm}^1 |\psi_m^0\rangle + E_n^1 |\psi_n^0\rangle \\ \langle \psi_n^0 | &\rightarrow \\ \cancel{c_{nn}^1 E_n^0} + \langle \psi_n^0 | \hat{V} |\psi_n^0\rangle &= \cancel{E_n^0 c_{nn}^1} + E_n^1 \\ E_n^1 &= \langle \psi_n^0 | \hat{V} |\psi_n^0\rangle,\end{aligned}$$

que es la corrección de orden 1 a la energía no perturbada. Si ahora en vez de aplicar el bra $\langle \psi_n^0 | \rightarrow$ aplicamos $\langle \psi_{k \neq n}^0 | \rightarrow$ se obtendría

$$\begin{aligned}c_{nk}^1 E_k^0 + \langle \psi_k^0 | \hat{V} |\psi_n^0\rangle &= E_n^0 c_{nk}^1 \\ c_{nk}^1 E_k^0 + \langle \psi_n^0 | \hat{V} |\psi_k^0\rangle^* &= E_n^0 c_{nk}^1 \\ c_{nk}^1 &= \frac{V_{nk}}{E_n^0 - E_k^0}, \quad k \neq n\end{aligned}$$

que es la corrección de orden 1 al coeficiente de un autovalor, y hemos supuesto a los elementos de matriz de la interacción números reales. Tendríamos también que hallar c_{nn}^1 pero como los autoestados perturbados deben estar normalizados orden a orden tendremos

$$\begin{aligned}|\psi_n\rangle^1 &= \sum_k c_{nk}^1 |\psi_k^0\rangle \\ \langle \psi_n | \psi_n \rangle^1 &= \sum_k |c_{nk}^1|^2 = 1 \Rightarrow |c_{nn}^1| = \sqrt{1 - \sum_{k \neq n} |c_{nk}^1|^2}.\end{aligned}$$

y todo quedará definido a menos de una fase. Resumiendo a primer orden en la perturbación

$$\begin{aligned}E_n &\approx E_n^0 + \langle \psi_n^0 | \hat{V} |\psi_n^0\rangle, \\ |\psi_n\rangle &\approx \left(1 - \frac{1}{2} \sum_{k \neq n} \left| \frac{\langle \psi_n^0 | \hat{V} |\psi_k^0\rangle}{E_n^0 - E_k^0} \right|^2 \right) |\psi_n^0\rangle + \sum_k \frac{\langle \psi_n^0 | \hat{V} |\psi_k^0\rangle}{E_n^0 - E_k^0} |\psi_k^0\rangle, \quad k \neq n\end{aligned}$$

para poder tener normalización a ese orden.

Para que la interacción pueda ser considerada una perturbación la corrección a la energía no perturbada debería ser pequeña, es decir

$$|V_{mn}| \ll E_n^0,$$

Podríamos seguir y buscar las correcciones a 2do orden en la energía, obtendríamos

$$E_n^2 = \sum_{m \neq n} \frac{V_{nm}^2}{E_n^0 - E_m^0},$$

que si $n = 0$ (estado fundamental) la corrección es siempre negativa independientemente de la interacción. Podríamos seguir hallando la expresión general a cualquier orden pero normalmente basta con desarrollar la energía a orden 2 y los autoestados a orden 1. Si el espectro fuera continuo no degenerado debemos cambiar $\sum_m \rightarrow \int \rho(E) dE$.

11.2.2 Efecto Stark

Como ejemplo ponemos el caso en que un átomo de hidrógeno es colocado en un campo eléctrico externo constante \mathbf{E} . Consideramos que se acopla al momento dipolar eléctrico del átomo $\mathbf{p} = -e\mathbf{r}$ y tendremos un Hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{hidrógeno}} - e\mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{r}},$$

claramente aquí $\hat{H}_0 = \hat{H}_{\text{hidrógeno}}$. Queremos tratar a la acción del campo como una perturbación, y para que esto sea así habrá un compromiso entre la intensidad del campo y el tamaño del átomo.

Con el formalismo desarrollado hasta el momento sólo podremos hallar las correcciones al nivel $n = 1$ del átomo de hidrógeno que es no degenerado. La corrección de orden 1 será

$$E_{n=1}^1 = -\langle \psi_1^0 | e\mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{r}} | \psi_1^0 \rangle = -e\mathbf{E} \cdot \langle \psi_1^0 | \hat{\mathbf{r}} | \psi_1^0 \rangle,$$

como ya fue mencionado para quedarnos con este primer orden de corrección $|V_{11}| \ll E_1^0$, lo que puede traducirse en decir que como tanto el campo coulombiano generado por el protón como el acoplamiento externo dependen de una misma distancia a_0 que es el radio de la órbita del estado fundamental (radio de Bohr) tendremos

$$eV_{\text{coulomb}}(a_0) \gg E_{\text{ext}}ea_0.$$

Sin embargo notemos que

$$\langle \psi_1^0 | \hat{\mathbf{r}} | \psi_1^0 \rangle = \int d^3r \psi_1^0(r)^* \mathbf{r} \psi_1^0(r) = -\langle \psi_1^0 | \hat{\mathbf{r}} | \psi_1^0 \rangle = 0$$

es decir si cambio $\hat{\mathbf{r}} \rightarrow -\hat{\mathbf{r}}$ (transformación de paridad) como el estado fundamental sólo depende de r (paridad positiva) deberá tener elemento de matriz nulo y por lo tanto habrá que buscar la corrección a la energía de 2do orden. Así tendremos

$$E_1^2 = e^2 \sum_{k \neq 1} \frac{(\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}_{1k})(\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}_{k1})}{E_1^0 - E_k^0}$$

$$\mathbf{r}_{nk} = \int d^3r \psi_n^0(\mathbf{r})^* \mathbf{r} \psi_k^0(\mathbf{r}).$$

Si para simplificar suponemos $\mathbf{E} = (0, 0, E)$ entonces

$$E_1^2 = e^2 E^2 \sum_{k \neq 1} \frac{|z_{1k}|^2}{E_1^0 - E_k^0}, \quad (216)$$

ahora resta evaluar el elemento de matriz de \hat{z} entre los estados 1, k y evaluar la serie. Si pudieramos encontrar un operador $F(\hat{\mathbf{r}})$ que cumpliera

$$\hat{z} |\psi_1^0\rangle = [F(\hat{\mathbf{r}}), \hat{H}_{hid.}] |\psi_1^0\rangle,$$

esto simplificaría la evaluación pues

$$z_{k1} = \langle \psi_k^0 | [F(\hat{\mathbf{r}}), \hat{H}_{hid.}] |\psi_1^0\rangle = (E_1^0 - E_k^0) \langle \psi_k^0 | F(\hat{\mathbf{r}}) |\psi_1^0\rangle,$$

y reemplazando en (216) nos quedaría

$$E_1^2 = e^2 E^2 \sum_{k \neq 1} z_{1k} F_{k1} = e^2 E^2 \sum_k z_{1k} F_{k1} - e^2 E^2 z_{11} F_{11}^0,$$

y usando la completitud en la suma sobre k tendremos

$$E_1^2 = e^2 E^2 \sum_k z_{1k} F_{k1} = e^2 E^2 \langle \psi_1^0 | \hat{z} F(\hat{\mathbf{r}}) |\psi_1^0\rangle,$$

con lo cual si conociéramos F podríamos evaluar dicho elemento de matriz. Notemos que

$$[F(\hat{\mathbf{r}}), \hat{H}_{hid.}] = \left[F(\hat{\mathbf{r}}), \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} \right],$$

y en la representación de coordenadas debe cumplirse

$$z\psi_1^0 = \left[F(\mathbf{r}), -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} \right] \psi_1^0 = \frac{-\hbar^2}{2m_e} [F \nabla^2 \psi_1^0 - \nabla^2 F \psi_1^0],$$

y si recordamos que

$$\begin{aligned}
\psi_1^0(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}, \quad \nabla e^{-r/a_0} = -\frac{\mathbf{r}}{a_0} e^{-r/a_0}, \\
\nabla^2 F \psi_1^0 &= \nabla (\psi_1^0 \nabla F + F \nabla \psi_1^0) = 2\nabla \psi_1^0 \nabla F + \psi_1^0 \nabla^2 F + F \nabla^2 \psi_1^0, \\
z \psi_1^0 &= \frac{\hbar^2}{2m_e} (2\nabla \psi_1^0 \nabla F + \psi_1^0 \nabla^2 F) = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(-2\frac{\mathbf{r}}{a_0} \cdot \nabla F + \nabla^2 F \right) \psi_1^0 \\
&\Rightarrow \nabla^2 F - 2\frac{\mathbf{r}}{a_0} \cdot \nabla F - z\frac{2m_e}{\hbar^2} = 0,
\end{aligned}$$

cuya solución puede comprobarse que es

$$F(\mathbf{r}) = \frac{-ma_0}{\hbar^2} \left(\frac{r}{2} + a_0 \right) z.$$

Ahora con esta expresión podemos evaluar

$$\begin{aligned}
\langle \psi_1^0 | \hat{z} F(\hat{\mathbf{r}}) | \psi_1^0 \rangle &= \frac{-ma_0}{\hbar^2} \langle \psi_1^0 | z^2 \left(\frac{r}{2} + a_0 \right) | \psi_1^0 \rangle \\
&= \frac{-ma_0}{\hbar^2} \frac{1}{(\sqrt{\pi a_0^3})^2} 2\pi \int dr e^{-2r/a_0} r^4 \left(\frac{r}{2} + a_0 \right) \int d(\cos\theta) \cos^2\theta
\end{aligned}$$

$$E_1^2 = -\frac{9}{4} a_0^3 E^2,$$

asi la energía perturbada que dará

$$E_1 \approx -\frac{e^2}{2a_0} - \frac{9}{4} a_0^3 E^2.$$

donde vemos que es una corrección negativa, como antes mencionamos. Para que sea una perturbación se deberá cumplir

$$\begin{aligned}
\frac{9}{4} a_0^3 E^2 &\ll \frac{e^2}{2a_0} \\
E &\ll \frac{\sqrt{2}e}{3a_0^2},
\end{aligned}$$

donde el lado derecho es proporcional al campo producido por el protón a una distancia a^0 .

Analicemos ahora la polarizabilidad del átomo de hidrógeno en el campo eléctrico. El estado fundamental perturbado quedaría

$$|\psi_1\rangle \approx |\psi_{100}\rangle - eE \sum_{n \neq 1, l, m} \frac{\langle \psi_{nlm} | \hat{z} | \psi_{100} \rangle}{E_{100} - E_n} |\psi_{nlm}\rangle,$$

y por consiguiente el momento dipolar eléctrico a primer orden en la interacción será

$$\langle \psi_1 | e\hat{\mathbf{r}} | \psi_1 \rangle \approx - e^2 E \left[\sum_{n \neq 1, l, m} \frac{\langle \psi_{nlm} | \hat{z} | \psi_{100} \rangle}{E_{100} - E_n} \langle \psi_{100} | \hat{\mathbf{r}} | \psi_{nlm} \rangle + \frac{\langle \psi_{nlm} | \hat{z} | \psi_{100} \rangle^*}{E_{100} - E_n} \langle \psi_{nlm} | \hat{\mathbf{r}} | \psi_{100} \rangle \right],$$

donde si notamos que

$$z = r \cos \theta \sim r Y_{10}(\Omega); x, y = r \sin \theta \operatorname{Re}, \operatorname{Im}(e^{i\phi}) = \operatorname{Re}, \operatorname{Im}(r \sin \theta e^{i\phi}) \sim \operatorname{Re}, \operatorname{Im}(r Y_{11}(\Omega)),$$

notemos entonces que en $\langle \psi_{nlm} | \hat{z} | \psi_{100} \rangle$ sólo subsiste por ortogonalidad de los esféricos armónicos el elemento $n10$, como también así $\langle \psi_{100} | \hat{r} | \psi_{n10} \rangle$, además como $Y_{10} \in \mathbb{R}$ tendremos que

$$\langle \psi_{100} | \hat{x}, \hat{y} | \psi_{n10} \rangle \sim \operatorname{Re}, \operatorname{Im} \int d\Omega Y_{11}(\Omega) Y_{10}^*(\Omega) = 0$$

por ortogonalidad y así por lo tanto

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | e\hat{x}, e\hat{y} | \psi_1 \rangle &= 0 \\ \langle \psi_1 | e\hat{z} | \psi_1 \rangle &\approx -2e^2 E \sum_{n \neq 1} \frac{|\langle \psi_{n10} | \hat{z} | \psi_{100} \rangle|^2}{E_{100} - E_n} \\ &\approx \frac{9}{2} a_0^3 E, \end{aligned}$$

según la evaluación anterior para la corrección a 2do orden de la energía y tiene dimensiones correctas de carga por distancia pues $E \sim \frac{e}{r^2}$. En resumen el átomo de hidrógeno adquiere un momento dipolar eléctrico a lo largo del campo aplicado que deforma la simetría esférica de l estado $|\psi_{100}\rangle$. La susceptibilidad eléctrica será

$$\chi_e = \frac{\langle \psi_1 | e\hat{z} | \psi_1 \rangle}{E} = \frac{9}{2} a_0^3.$$

11.3 Caso espectro degenerado

Para el caso degenerado debemos resolver como antes

$$\left(\hat{H}_0 + \epsilon \hat{V}\right) |\psi_n(\epsilon)\rangle = E_n(\epsilon) |\psi_n(\epsilon)\rangle, \quad (217)$$

pero ahora el nivel de energía E_n^0 puede ser degenerado o sea tiene asociado un conjunto de autovectores $\{|\psi_{n_d}\rangle, d = 1, \dots, g_n\}$ con degeneración g_n que como sabemos dentro de cada subespacio pueden ortonormalizarse, y los pertenecientes a dos niveles diferentes serán ortogonales.

Notemos que el índice n_d indica que la base de autoestados depende del subespacio correspondiente al nivel n . Ahora, si planteamos el problema como antes

$$\begin{aligned} E_n(\epsilon) &= E_n^0 + \epsilon E_n^1 + \epsilon^2 E_n^2 + \dots \\ |\psi_n(\epsilon)\rangle &= \sum_m c_{nm}(\epsilon) |\psi_m^0\rangle, \\ c_n(\epsilon) &= c_n^0 + \epsilon c_n^1 + \epsilon^2 c_n^2 + \dots \end{aligned}$$

teníamos a orden cero

$$\sum_m c_{nm}^0 E_m^0 |\psi_m^0\rangle = E_n^0 \sum_m c_{nm}^0 |\psi_m^0\rangle.$$

Supongamos ahora que la energía E_n^0 es degenerada y ahora

$$|\psi_n^0\rangle = \sum_{d=1}^{g_n} c_{n_d} |\psi_{n_d}^0\rangle,$$

entonces la solución sería

$$c_{nm}^0 = c_{n_d} \delta_{mn_d}, \quad d = 1, 2, \dots, g_n,$$

insertando ésto tendremos al resolver (217)

$$\begin{aligned} \left(\hat{H}_0 + \epsilon \hat{V}\right) \left(\sum_{d=1}^{g_n} c_{n_d} |\psi_{n_d}^0\rangle + \epsilon \sum_m c_{nm}^1 |\psi_m^0\rangle + \dots \right) &= (E_n^0 + \epsilon E_n^1 + \dots) \\ &\times \left(\sum_{d=1}^{g_n} c_{n_d} |\psi_{n_d}^0\rangle + \epsilon \sum_m c_{nm}^1 |\psi_m^0\rangle + \dots \right), \end{aligned}$$

donde notamos que sólo el nivel n fue considerado degenerado por simplicidad. Ya vimos que con los coeficientes elegidos a orden ϵ^0 se satisface idénticamente. A orden ϵ^1 tendremos

$$(\hat{V} - E_n^1) \sum_{d=1}^{g_n} c_{n_d} |\psi_{n_d}^0\rangle = \sum_m c_{nm}^1 (-E_m^0 + E_n^0) |\psi_m^0\rangle,$$

si ahora aplicamos en bra $\langle \psi_{n'_d} |$ y considerando que cualquier vector de este subespacio es ortogonal a cualquier autovector de otro nivel tendremos

$$\begin{aligned} \langle \psi_{n'_d} | (\hat{V} - E_n^1) \sum_{d=1}^{g_n} c_{n_d} |\psi_{n_d}^0\rangle &= 0 \\ \sum_{d=1}^{g_n} c_{n_d} \left(\langle \psi_{n'_d} | \hat{V} |\psi_{n_d}^0\rangle - E_n^1 \delta_{n'_d n_d} \right) &= 0, \end{aligned}$$

que es una ecuación lineal homogénea con incógnitas c_{n_d} que tendrá soluciones no triviales si su determinante es cero

$$\det \left(\langle \psi_{n'_d} | \hat{V} |\psi_{n_d}^0\rangle - E_n^1 \delta_{n'_d n_d} \right) = 0, n_d, n'_d = 1, 2, \dots, g_n$$

que nos conduce a una ecuación secular con g_n soluciones E_n^1 , y luego se pueden hallar los autovectores reemplazando y hallando c_{n_d} .

Con esto obtendríamos ahora nuevas energías y autoestados perturbados

$$\begin{aligned} E_n^{n_d} &\approx E_n^0 + E_{n_d}^1, n_d = 1, \dots, g_n \\ |\psi_n^{n_d}\rangle &\approx \sum_{n_{d'}=1}^{g_n} c_{n_{d'}}^{n_d} |\psi_{n_{d'}}\rangle. \end{aligned}$$

Ejemplo:

Supongamos que un nivel tiene doble degeneración $g_n = 2, n_d = 1, 2$ y por lo tanto tendremos que resolver

$$\begin{aligned} \det \begin{pmatrix} V_{11} - E_n^1 & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} - E_n^1 \end{pmatrix} &= 0 \\ (V_{11} - E_n^1)(V_{22} - E_n^1) - V_{12}^2 &= 0 \\ E_{\pm}^1 &= \frac{V_{11} + V_{22}}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(V_{11} + V_{22})^2 + 4(V_{12}^2 - V_{11}V_{22})} \\ E_n &\approx E_n^0 + E_{\pm}^1, n_d \equiv \pm \\ \begin{pmatrix} V_{11} - E_n^1 & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} - E_n^1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} &= 0 \\ c_{2\pm} &= -\frac{(V_{11} - E_{\pm}^1)}{V_{12}} c_{1\pm} \\ c_1^2 + c_2^2 &= 1. \end{aligned}$$

11.4 Efecto Stark lineal

Antes perturbamos el estado fundamental del átomo de hidrógeno que no era degenerado. Ahora queremos perturbar el primer estado excitado que corresponde a $n = 2$ y que es degenerado. Recordemos que para este estado

$$l = m_l = 0; \quad l = 1 = n - 1, m_l = 0, \pm 1,$$

y tendremos degeneración $g_2 = 4$.

Ahora agregamos un campo eléctrico externo $\mathbf{E} = (0, 0, E)$ con lo que aparece una perturbación $V = -eEz$. Los elementos de matriz $\langle \psi_{n'd}^0 | \hat{V} | \psi_{n_d}^0 \rangle$ serán para este caso

$$\begin{aligned} V_{n'_d, n_d} &= -eE \int d^3r \psi_{2l'm'_l}^*(\mathbf{r}) z \psi_{2lm_l}(\mathbf{r}) \\ \psi_{2lm_l}(\mathbf{r}) &= R_{2l}(r) Y_{lm}(\theta, \phi), \end{aligned}$$

si hago

$$\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}(\theta, \phi \rightarrow \theta - \pi, \phi + \pi)$$

en la integral, usando la propiedad de los esféricos armónicos

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta - \pi, \phi + \pi)$$

obtendremos

$$\int d^3r \psi_{2l'm'_l}^*(\mathbf{r}) z \psi_{2lm_l}(\mathbf{r}) = (-1)^{l+l'+1} \int d^3r \psi_{2l'm'_l}^*(\mathbf{r}) z \psi_{2lm_l}(\mathbf{r}),$$

con lo cual será diferente de cero sólo si $l + l' + 1$ es par esto es decir que se conserva la paridad.

Entonces $l \neq l'$ para que sea diferente de cero y así la matriz de la perturbación cuyos elementos son $V_{l'm'_l, lm_l}$ toma la forma

$$V = \begin{pmatrix} 0 & V_{0010} & V_{0011} & V_{001-1} \\ V_{1000} & 0 & 0 & 0 \\ V_{1100} & 0 & 0 & 0 \\ V_{1-100} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Notemos que $z = r \cos \theta$ y que no depende de ϕ por lo tanto cuando evaluemos

$$\int d\phi e^{-i(m'_l - m_l)\phi}$$

presente en los elementos de matriz de la perturbación deberemos tener $m'_l = m_l$ para que sean diferentes de cero, esto reduce aún más matriz a

$$V = \begin{pmatrix} 0 & V_{0010} & 0 & 0 \\ V_{1000} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

donde usando las funciones de onda que antes tabulamos en la solución del átomo de hidrógeno tendremos

$$V_{0010} = V_{1000} = -\frac{eE}{32\pi a^3} \int r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \cos \theta = -3eEa_0,$$

y resolver el problema para hallar la corrección de orden 1 para E_2^0

$$\begin{aligned} \det(V - IE_2^1) &= \det \begin{pmatrix} -E_2^1 & -3eEa_0 & 0 & 0 \\ -3eEa_0 & -E_2^1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^1 \end{pmatrix} = (E_2^1)^4 - 3eEa_0(E_2^1)^2 \\ &= (E_2^1)^2 ((E_2^1)^2 - 3eEa_0) = 0 \Rightarrow E_2^{11} = 0, E_2^{12} = 0, E_2^{13,4} = \pm 3eEa_0 \end{aligned}$$

o sea la degeneración de orden 4 pasará a la de orden 2 pues sólo dos autovectores cambiarán su energía que són los que en la matriz de interacción tienen elementos de matriz no nulos que son los de $m_l = 0$.

Los autovectores que cambian corresponden a resolver

$$\begin{pmatrix} -E_2^{11g} & -3eEa_0 & 0 & 0 \\ -3eEa_0 & -E_2^{11g} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^{11g} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{11g} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = 0$$

$$c^{13\equiv+} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$c^{14\equiv-} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$c^{1,2} = 0$$

Con lo que tendremos **autofunciones perturbadas**

$$\begin{aligned} \psi_+ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{200}^0 - \psi_{210}^0) \\ \psi_- &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{200}^0 + \psi_{210}^0) \\ \psi_{211}^0 &, \quad \psi_{21-1}^0, \end{aligned}$$

de energías

$$E_2^+ = E_2^0 + 3eEa_0, E_2^- = E_2^0 - 3eEa_0, E_2^0, E_2^0$$

respectivamente.

