

Teoría de Perturbaciones

- Se aplica cuando tenemos un hamiltoniano de la forma

$$H = H_0 + W$$

conocemos sus e-valores y e-vectores (pointing to H_0)
perturbación "pequeña" (pointing to W)

Ejemplo:

Átomo de hidrógeno en campo eléctrico

$$H = \underbrace{\frac{p^2}{2m}}_{H_0} - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}}_{H_0} - \underbrace{e \chi A}_{W}$$

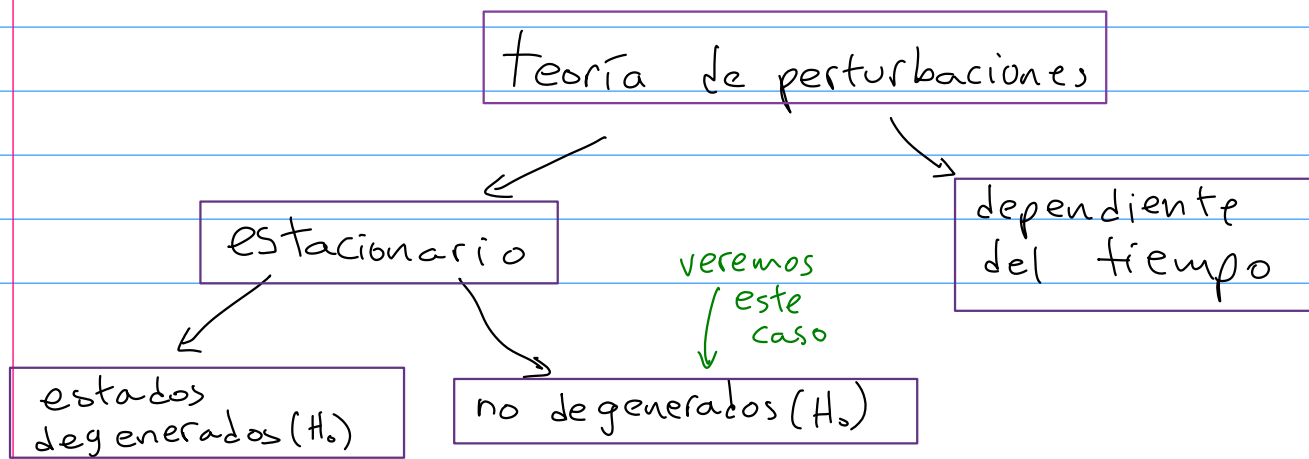
$\vec{E}$

Fin de ejemplo:

Escribiremos $H = H_0 + \lambda \hat{W}$, λ adimensional y $\lambda \ll 1$

La teoría de perturbaciones consiste en escribir los e-valores y e-vectores de H como serie de potencias de λ y quedarnos con unos cuantos términos.

- Hay varias variantes de la teoría de perturbaciones:



Suposiciones

- e-valores de H_0 conocidos (discretos) E_p^0 (no degenerados)
- e-vectores de H_0 conocidos $|\varphi_p\rangle$

$$H_0 |\varphi_p\rangle = E_p^0 |\varphi_p\rangle \quad (H_0 |\varphi_n\rangle = E_n^0 |\varphi_n\rangle)$$

Los $\{|\varphi_p\rangle\}$ forman una base ortonormal

$$\langle \varphi_q | \varphi_p \rangle = \delta_{pq} \quad \sum_p |\varphi_p \rangle \langle \varphi_p| = 1$$

Consideramos $H(\lambda) = H_0 + \lambda \hat{W}$

Buscamos $|\psi_p(\lambda)\rangle$ y $E_p(\lambda)$ que cumplan

$$H(\lambda) |\psi_p(\lambda)\rangle = E_p(\lambda) |\psi_p(\lambda)\rangle$$

Escribimos a $|\psi_p(\lambda)\rangle$ y $E_p(\lambda)$ como

$$E_p(\lambda) = \underline{E_0^{(p)}} + \lambda \underline{E_1^{(p)}} + \lambda^2 \underline{E_2^{(p)}} + \dots = \sum_q \lambda^q E_q^{(p)}$$

$$|\psi_p(\lambda)\rangle = \underline{|\alpha_0^{(p)}\rangle} + \lambda \underline{|\alpha_1^{(p)}\rangle} + \lambda^2 \underline{|\alpha_2^{(p)}\rangle} + \dots = \sum_q \lambda^q |\alpha_q^{(p)}\rangle$$

Buscamos $E_0^{(p)}, E_1^{(p)}, E_2^{(p)}, \dots$ y $|\alpha_0^{(p)}\rangle, |\alpha_1^{(p)}\rangle, \dots$

La ecuación de e-valores $H(\lambda) |\psi_p(\lambda)\rangle = E_p(\lambda) |\psi_p(\lambda)\rangle$

queda

$$\overbrace{(H_0 + \lambda \hat{W})}^{H(\lambda)} \overbrace{\left[\sum_{q=0}^{\infty} \lambda^q |\alpha_q^{(p)}\rangle \right]}^{|\psi_p(\lambda)\rangle} = \overbrace{\left[\sum_{q=0}^{\infty} \lambda^q E_q^{(p)} \right]}^{E_p(\lambda)} \overbrace{\left[\sum_{q=0}^{\infty} \lambda^q |\alpha_q^{(p)}\rangle \right]}^{|\psi_p(\lambda)\rangle}$$

Agrupando por potencias de λ :

$$\lambda^0 : H_0 |\alpha_0^{(p)}\rangle = E_0^{(p)} |\alpha_0^{(p)}\rangle$$

$$\lambda^1 : H_0 |\alpha_1^{(p)}\rangle + \hat{W} |\alpha_0^{(p)}\rangle = E_1^{(p)} |\alpha_0^{(p)}\rangle + E_0^{(p)} |\alpha_1^{(p)}\rangle$$

$$\lambda^2: H_0 |\alpha_2^{(p)}\rangle + \hat{W} |\alpha_1^{(p)}\rangle = \epsilon_2^{(p)} |\alpha_0^{(p)}\rangle + \epsilon_1^{(p)} |\alpha_1^{(p)}\rangle + \epsilon_0^{(p)} |\alpha_2^{(p)}\rangle$$

$$\vdots$$

Aproximación de orden cero:

Por la ecuación de λ^0 , vemos que $|\alpha_0^{(p)}\rangle$ y $\epsilon_0^{(p)}$ son e-vectores y e-valores de H_0 .

$$|\alpha_0^{(p)}\rangle = |\varphi_p\rangle \quad \epsilon_0^{(p)} = E_p^0$$

$\uparrow$ e-vector de H_0 $\uparrow$ e-valor de H_0

$$|\Psi_p(\lambda)\rangle = |\varphi_p\rangle \quad E_p(\lambda) = E_p^0$$

A primer orden buscamos

$$|\Psi_p(\lambda)\rangle = \underbrace{|\alpha_0^{(p)}\rangle}_{|\varphi_p\rangle} + \lambda \underbrace{|\alpha_1^{(p)}\rangle}_{?}; \quad E_p(\lambda) = \underbrace{\epsilon_0^{(p)}}_{E_p^0} + \lambda \underbrace{\epsilon_1^{(p)}}_{?}$$

Usaremos:

$$H_0 |\alpha_1^{(p)}\rangle + \hat{W} |\alpha_0^{(p)}\rangle = \epsilon_1^{(p)} |\alpha_0^{(p)}\rangle + \epsilon_0^{(p)} |\alpha_1^{(p)}\rangle$$

$$\rightarrow (H_0 - \epsilon_0^{(p)}) |\alpha_1^{(p)}\rangle + (\hat{W} - \epsilon_1^{(p)}) |\alpha_0^{(p)}\rangle = 0 \quad \left(\text{🐱} \right)$$

multiplicando por $\langle \varphi_p | = \langle \alpha_0^{(p)} |$

$$\langle \alpha_0^{(p)} | H_0 - \epsilon_0^{(p)} | \alpha_1^{(p)} \rangle + \langle \alpha_0^{(p)} | \hat{W} - \epsilon_1^{(p)} | \alpha_0^{(p)} \rangle = 0$$

$\nwarrow \epsilon_0^{(p)} - \epsilon_0^{(p)} \nearrow 0$
 $\uparrow$ operador $\uparrow$ exalar

$$\langle \alpha_0^{(p)} | \hat{W} | \alpha_0^{(p)} \rangle - \epsilon_1^{(p)} \underbrace{\langle \alpha_0^{(p)} | \alpha_0^{(p)} \rangle}_1 = 0$$

$\langle \varphi_p | \varphi_p \rangle$

$$\therefore \epsilon_1^{(p)} = \langle \varphi_p | \hat{W} | \varphi_p \rangle$$

$$\therefore E_p(\lambda) = E_p^0 + \lambda \langle \varphi_p | \hat{W} | \varphi_p \rangle$$

$$= E_p^0 + \langle \varphi_p | W | \varphi_p \rangle$$

Con teoría de perturbaciones, sustituimos la labor de diagonalizar H con la de calcular el producto escalar $\langle \varphi_p | W | \varphi_p \rangle$.

Para encontrar $E_1^{(p)}$ proyectamos la ecuación () en la dirección $|\varphi_p\rangle$ pero proyectando con otros vectores de la base podemos obtener más información.

Multiplicamos () por $\langle \varphi_n |$

$$\langle \varphi_n | (H_0 - E_0^{(p)}) | \alpha_1^{(p)} \rangle + \langle \varphi_n | (\hat{W} - E_1^{(p)}) | \alpha_0^{(p)} \rangle = 0 \quad (n \neq p).$$

Buscamos el e-vetor $|\psi_p(\lambda)\rangle$ que a orden cero es $|\varphi_p\rangle$, y multiplicamos por $|\varphi_n\rangle$ que es una dirección distinta que $|\varphi_p\rangle$.

$$(E_n^0 - E_p^0) \langle \varphi_n | \alpha_1^{(p)} \rangle + \langle \varphi_n | \hat{W} | \varphi_p \rangle - E_1^{(p)} \langle \varphi_n | \varphi_p \rangle = 0$$

$$\langle \varphi_n | \alpha_1^{(p)} \rangle = \frac{\langle \varphi_n | \hat{W} | \varphi_p \rangle}{E_p^0 - E_n^0} \quad (n \neq p)$$

↑
componente de $|\alpha_1^{(p)}\rangle$ en la dirección $|\varphi_n\rangle$

$$|\alpha_1^{(p)}\rangle = \sum_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n | \alpha_1^{(p)} \rangle = \sum_n \langle \varphi_n | \alpha_1^{(p)} \rangle |\varphi_n\rangle$$

veremos que $\langle \varphi_p | \alpha_1^{(p)} \rangle = 0$, entonces

$$\begin{aligned} |\alpha_1^{(p)}\rangle &= \sum_n \langle \varphi_n | \alpha_1^{(p)} \rangle |\varphi_n\rangle = \sum_{n \neq p} \langle \varphi_n | \alpha_1^{(p)} \rangle |\varphi_n\rangle \\ &= \sum_{n \neq p} \frac{\langle \varphi_n | \hat{W} | \varphi_p \rangle}{E_p^0 - E_n^0} |\varphi_n\rangle \end{aligned}$$

$$\therefore |\alpha_1^{(p)}\rangle = \sum_{n \neq p} \frac{\langle \varphi_n | \hat{W} | \varphi_p \rangle}{E_p^0 - E_n^0} |\varphi_n\rangle$$

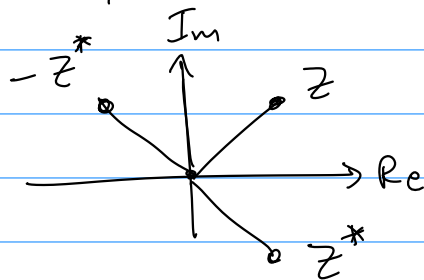
$$|\psi_p(\lambda)\rangle = |\varphi_p\rangle + \lambda \sum_{n \neq p} \frac{\langle \varphi_n | \hat{W} | \varphi_p \rangle}{E_p^0 - E_n^0} |\varphi_n\rangle$$

$$|\psi_p(\lambda)\rangle = |\varphi_p\rangle + \sum_{n \neq p} \frac{\langle \varphi_n | W | \varphi_p \rangle}{E_p^0 - E_n^0} |\varphi_n\rangle$$

Nos queda pendiente ver que
 $\langle \varphi_p | \alpha_1^{(p)} \rangle = 0$

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \psi_p(\lambda) | \psi_p(\lambda) \rangle = [\langle \alpha_0^{(p)} | + \lambda \langle \alpha_1^{(p)} |] [\alpha_0^{(p)}\rangle + \lambda |\alpha_1^{(p)}\rangle] \\ &= \underbrace{\langle \alpha_0^{(p)} | \alpha_0^{(p)} \rangle}_{\langle \varphi_p | \varphi_p \rangle} + \lambda [\langle \alpha_1^{(p)} | \alpha_0^{(p)} \rangle + \langle \alpha_1^{(p)} | \alpha_0^{(p)} \rangle] + O(\lambda^2) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \langle \alpha_1^{(p)} | \alpha_0^{(p)} \rangle + \langle \alpha_1^{(p)} | \alpha_0^{(p)} \rangle = 0 \quad ; \quad z = -z^*$$



$\langle \alpha_1^{(p)} | \alpha_0^{(p)} \rangle$ es
puramente imaginario

Además escogemos la fase de

$\langle \varphi_p | \psi_p(\lambda) \rangle$ real. ($\langle \varphi_p | \psi_p(\lambda) \rangle \in \mathbb{R}$)

$$\langle \varphi_p | \psi_p(\lambda) \rangle = \underbrace{\langle \varphi_p | \alpha_0^{(p)} \rangle}_{\in \mathbb{R}} + \lambda \underbrace{\langle \varphi_p | \alpha_1^{(p)} \rangle}_{\in \mathbb{R}}$$

$$\therefore \langle \alpha_0^{(p)} | \alpha_1^{(p)} \rangle \in \mathbb{R} \quad \gamma \in \mathbb{I}$$

$$\therefore \langle \alpha_0^{(p)} | \alpha_1^{(p)} \rangle = 0$$