Métodos aproximados en M.C.

- hidrógeno y oscilador armónico : sol. analítica
- Esto ocurre en pocos problemas

se requieren métodos aproximados :

- hidrógeno con correcciones relativistas
- Para He no hay sol. analítica

Métodos aproximados

→ Teoría de perturbaciones

- Método variacional
- Método WKB o semi-clásico

Teoría de perturbaciones

-

$$H = \underbrace{H_0}_{\substack{\text{conocido} \\ \text{(e.v. y e.V.)}}} + \underbrace{W}_{\substack{\text{perturbación} \\ \text{pequeña}}}$$

Burdo ⟶ fino

hidrógeno $\xrightarrow{\text{TP}}$ correcciones relativistas $\xrightarrow{\text{TP}}$ interacción con núcleo

Teoría de perturbaciones estacionaria (TPE)
(Cuando H_0, W no dependen de t).

$$H = H_0 + W$$

Objetivo: encontrar cómo son afectados lo e.v. y e.V. por la presencia de W

W es pequeño si sus elementos de matriz son mucho menores que los de H_0.

Veremos que la condición importante es que los elementos de matriz de W sean menores que las diferencias de e.V. de H_0.

$$W = \lambda \hat{W}$$

λ adimensional

$\lambda \ll 1$

$$\hat{W} \sim H_0$$

TPE. escribir los e.v. y e.V. de H como serie de potencias de λ.
(nos quedamos con sólo algunos términos).

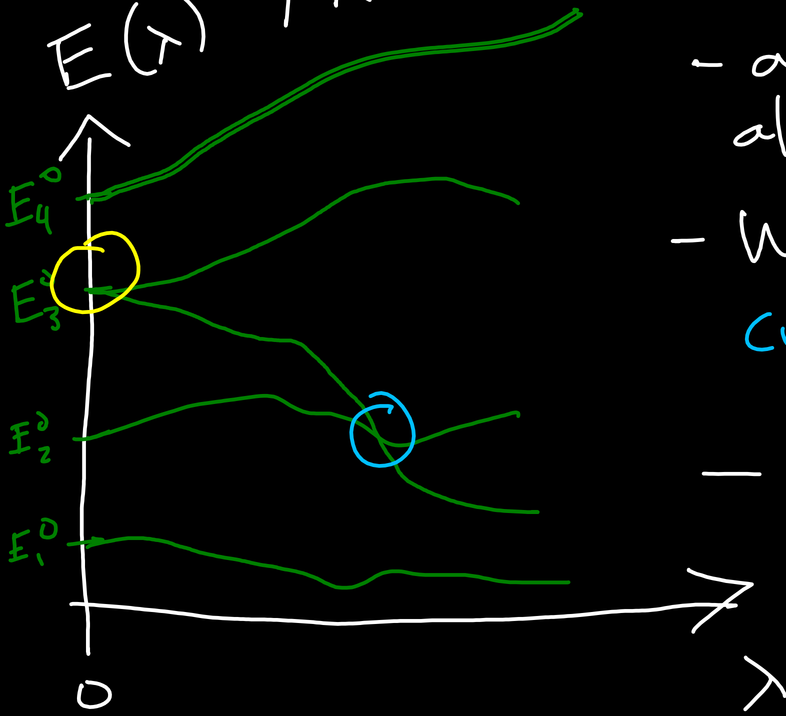
- e.v. de H_0 conocidos y discretos E_p^0 ← índice entero
- e.V. de H_0 conocidos $|\varphi_p^i\rangle$ ← por si hay degeneración

$$H_0|\varphi_p^i\rangle = E_p^0|\varphi_p^i\rangle$$

Los $|\varphi_p^i\rangle$ forman una base ortonormal

$$\langle\varphi_p^i|\varphi_{p'}^{i'}\rangle = \delta_{ii'}\delta_{pp'} \; ; \; \sum_p \sum_i |\varphi_p^i\rangle\langle\varphi_p^i| = \mathbb{1}$$

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



- a cada curva corresponde al menos un e.V.
- W puede romper o crear degeneraciones
- $\lambda \to 0$:

  e.V. $H \to$ e.V. H_0

  e.v. $H \to$ e.v. H_0

Buscamos e.V. $|\psi(\lambda)\rangle$ y e.v. $E(\lambda)$ para $H(\lambda)$

$$H(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle \quad (*)$$

Suponemos que podemos escribir

$$E(\lambda) = \varepsilon_0 + \lambda \varepsilon_1 + \lambda^2 \varepsilon_2 + \cdots = \sum_q \varepsilon_q \lambda^q$$

$$|\psi(\lambda)\rangle = |\psi_0\rangle + \lambda |\psi_1\rangle + \cdots = \sum_q \lambda^q |\psi_q\rangle$$

Queremos determinar ε_q y $|\psi_q\rangle$.

Enchufando en $(*)$

$$\underbrace{\left(H_0 + \lambda \hat{W}\right)}_{H(\lambda)} \underbrace{\left[\sum_q \lambda^q |\psi_q\rangle\right]}_{|\psi(\lambda)\rangle} = \underbrace{\left[\sum_{q'} \lambda^{q'} \varepsilon_{q'}\right]}_{E(\lambda)} \underbrace{\left[\sum_q \lambda^q |\psi_q\rangle\right]}_{|\psi(\lambda)\rangle}$$

Agrupando en potencias de λ

- orden cero:

$$H_0 |\psi_0\rangle = \varepsilon_0 |\psi_0\rangle$$

- orden 1:

$$(H_0 - \varepsilon_0)|\psi_1\rangle + (\hat{W} - \varepsilon_1)|\psi_0\rangle = 0$$

- orden 2:

$$(H_0 - \varepsilon_0)|\psi_2\rangle + (\hat{W} - \varepsilon_1)|\psi_1\rangle - \varepsilon_2 |\psi_0\rangle = 0$$

- oren q:

$$(H_0 - \varepsilon_0)|\psi_q\rangle + (\hat{W} - \varepsilon_1)|\psi_{q-1}\rangle - \varepsilon_2 |\psi_{q-2}\rangle \cdots - \varepsilon_q |\psi_0\rangle = 0$$

Buscamos e.V de $H(\lambda)$ con norma 1. y con fase tal que $\langle\psi_0|\psi(\lambda)\rangle \in \mathbb{R}$

• A orden 0:

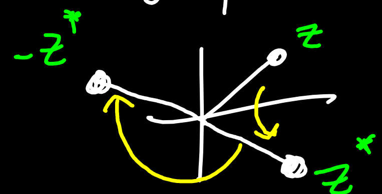
$$\langle\psi(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = \underline{\langle\psi_0|\psi_0\rangle = 1}$$

• A orden 1:

$$1 = \langle\psi(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = \left(\langle\psi_0| + \lambda\langle\psi_1|\right)\left(|\psi_0\rangle + \lambda|\psi_1\rangle\right)$$

$$= \cancelto{1}{\langle\psi_0|\psi_0\rangle} + \lambda\langle\psi_1|\psi_0\rangle + \lambda\langle\psi_0|\psi_1\rangle + O(\lambda^2)$$

$$\langle\psi_0|\psi_1\rangle = -\langle\psi_1|\psi_0\rangle$$



$$\langle\psi_0|\psi(\lambda)\rangle = \underbrace{\langle\psi_0|\psi_0\rangle}_{\in\mathbb{R}} + \underbrace{\lambda}_{\in\mathbb{R}}\underbrace{\langle\psi_0|\psi_1\rangle}_{\therefore\in\mathbb{R}}$$

$$\therefore \underline{\langle\psi_0|\psi_1\rangle = \langle\psi_1|\psi_0\rangle = 0}$$

• A orden 2: (análogamente) (tarea)

$$\underline{\langle\psi_0|\psi_2\rangle = \langle\psi_2|\psi_0\rangle = -\tfrac{1}{2}\langle\psi_1|\psi_1\rangle}$$

Caso no degenerado:

Consideramos un e.v. de H_0 en particular E_n^0 con e.V. $|\varphi_n\rangle$.

orden cero

$$\varepsilon_0 = E_n^0 \qquad \left(H_0 |\psi_0\rangle = \varepsilon_0 |\psi_0\rangle \right)$$

$$|\varphi_n\rangle = |\psi_0\rangle \text{ (escogemos)}$$

Primer orden:

conocido

Queremos conocer
$$|\psi(\lambda)\rangle = |\psi_0\rangle + \lambda |\psi_1\rangle$$
$$E(\lambda) = \varepsilon_0 + \lambda\, \varepsilon_1$$

conocido

Corrección a la energía ε_1.

$$(H_0 - \varepsilon_0)|\psi_1\rangle + (\hat{W} - \varepsilon_1)|\psi_0\rangle = 0$$

Multiplicamos por $|\psi_0\rangle$ por la izq.

$$\cancel{\langle \psi_0 | \underbrace{H_0}_{\varepsilon_0} - \varepsilon_0 | \psi_1 \rangle}^{\to 0} + \langle \psi_0 | \hat{W} - \varepsilon_1 | \psi_0 \rangle = 0$$

$$\varepsilon_1 = \langle \psi_0 | \hat{W} | \psi_0 \rangle$$

$$E_n(\lambda) = \varepsilon_0 + \lambda \langle \psi_0 | \hat{W} | \psi_0 \rangle$$

$$= E_n^0 + \langle \varphi_n | W | \varphi_n \rangle \qquad (W = \lambda \hat{W})$$

La corrección a primer orden es el valor esperado de W en el edo. $|\varphi_n\rangle$.

Corrección al eigenvector:

Recordando:

$$(H_0 - \varepsilon_0)|\psi_1\rangle + (\hat{W} - \varepsilon_1)|\psi_0\rangle = 0$$

La habíamos proyectado en la dirección $|\varphi_n\rangle = |\psi_0\rangle$ pero usando los otros $|\varphi_p^i\rangle$

e.V. H_0

Para $p \neq n$

$$\langle \varphi_p^i | \underbrace{H_0}_{E_p^0} - E_n^0 | \psi_1 \rangle + \langle \varphi_p^i | \hat{W} - \varepsilon_1 | \varphi_n \rangle = 0$$

$$\varepsilon_1 \langle \varphi_p^i | \varphi_n \rangle = 0$$

e.V. con distinto e.v.

$$(E_p^0 - E_n^0) \langle \varphi_p^i | \psi_1 \rangle + \langle \varphi_p^i | \hat{W} | \varphi_n \rangle = 0 \quad (p \neq n)$$

$$\underbrace{\langle \varphi_p^i | \psi_1 \rangle}_{} = \frac{\langle \varphi_p^i | \hat{W} | \varphi_n \rangle}{E_n^0 - E_p^0} \qquad (p \neq n)$$

coeff. de $|\psi_1\rangle$ en la base $\{|\varphi_p^i\rangle\}$

Salvo por el $\langle \varphi_n | \psi_1 \rangle = \langle \psi_0 | \psi_1 \rangle = 0$

$$|\psi_1\rangle = \sum_{p\neq n}\sum_i \langle\varphi_p^i|\psi_1\rangle\,|\varphi_p^i\rangle = \sum_{p\neq n}\sum_i \frac{\langle\varphi_p^i|W|\varphi_n\rangle}{E_n^0-E_p^0}\,|\varphi_p^i\rangle$$

A primer orden

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

$$E(\lambda) = E_n^{(0)} + \langle\varphi_n|W|\varphi_n\rangle$$

Segundo orden:

- Corrección de $E(\lambda)$
  - Queremos ε_2

Usando la eq. de 2º orden:

$$(H_0-\varepsilon_0)|\psi_2\rangle + (\hat{W}-\varepsilon_1)|\psi_1\rangle - \varepsilon_2|\psi_0\rangle = 0$$

multiplicamos por $\langle\varphi_n| = \langle\psi_0|$

$$\cancel{\langle\psi_0|H_0-\varepsilon_0|\psi_2\rangle}^{\,0} + \langle\psi_0|\hat{W}-\varepsilon_1|\psi_1\rangle - \varepsilon_2 = 0$$

ε_0

$\langle\psi_0|\psi_1\rangle = 0$

sustituyendo $|\psi_1\rangle$

$$\varepsilon_2 = \langle\underset{\uparrow\,\langle\varphi_n|}{\psi_0}|\hat{w}|\psi_1\rangle = \sum_{p\neq n}\sum_i \frac{|\langle\varphi_p^i|\hat{W}|\varphi_n\rangle|^2}{E_n^0-E_p^0}$$

A segundo orden

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \langle \varphi_n | W | \varphi_n \rangle + \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{|\langle \varphi_p^i | W | \varphi_n \rangle|^2}{E_n^0 - E_p^0} + O(\lambda^3)$$

λ^2

λ

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_0^0 & 0 \\ 0 & E_1^0 \end{pmatrix} \qquad W = \begin{pmatrix} \Delta_0 & \Omega \\ \Omega & \Delta_1 \end{pmatrix}$$

e.v. de H_0 $\{|0\rangle, |1\rangle\}$

$$\langle 0 | H_0 | 0 \rangle = E_0^0$$
$$\langle 1 | H_0 | 1 \rangle = E_1^0$$

$$H = H_0 + W$$
$$H|\psi_i\rangle = E_i |\psi_i\rangle$$

A primer orden

$$E_0 = E_0^0 + \langle 0 | W | 0 \rangle = E_0^0 + \Delta_0$$

$$E_1 = E_1^0 + \langle 1 | W | 1 \rangle = E_1^0 + \Delta_1$$

A segundo orden

$$E_0 = E_0^0 + \langle 0 | W | 0 \rangle + \frac{|\langle 0 | W | 1 \rangle|^2}{E_0^0 - E_1^0}$$
$$= E_0^0 + \Delta_0 + \frac{\Omega^2}{E_0^0 - E_1^0}$$