

Teoría de perturbaciones para estados degenerados.

Resumen

$$H = H_0 + W \quad \left| \Psi_a^0 \right\rangle, \left| \Psi_b^0 \right\rangle \text{ e.v. de } H_0$$

(degenerados)

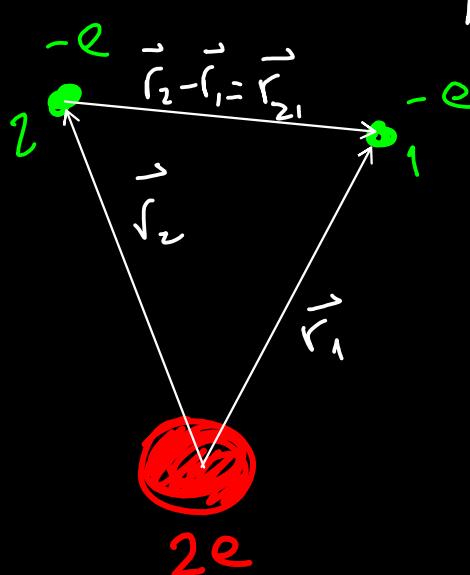
$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

$$E = \varepsilon_0 + \lambda \varepsilon_1 + \lambda^2 \varepsilon_2 + \dots$$

Para encontrar ε_1 debemos resolver un problema de e.v.

$$\begin{pmatrix} W_{aa} & W_{ab} \\ W_{ba} & W_{bb} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \varepsilon_1 \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad \text{con } W_{ij} = \langle \Psi_i^0 | W | \Psi_j^0 \rangle$$

Ejemplo: Helio



$$H = \underbrace{\frac{p_1^2}{2m_e}}_{\text{kinetic energy}} + \underbrace{\frac{p_2^2}{2m_e}}_{\text{kinetic energy}} + \underbrace{V(\vec{r}_1)}_{\text{potential}} + \underbrace{V(\vec{r}_2)}_{\text{potential}}$$

$$+ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{21}}$$

$$V(r) = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$H = \underbrace{H_1 + H_2}_{H_0} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{21}}}_W \quad ; \quad H_1, H_2 \text{ hamiltonianos hidrogenoides}$$

Vamos a usar lo que sabemos del átomo de H para encontrar una solución aproximada.

- Si no tuviéramos $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{21}}$

$$(H_1 + H_2) |n_1, l_1, m_1\rangle_1 \otimes |n_2, l_2, m_2\rangle_2$$

\uparrow

$$H_1 \otimes \mathbb{1}_2^+ \mathbb{1}_1^- H_2 = (E_{n_1} + E_{n_2}) |n_1, l_1, m_1\rangle_1 \otimes |n_2, l_2, m_2\rangle_2$$

Pero $|n_1, l_1, m_1\rangle_1 \otimes |n_2, l_2, m_2\rangle_2$
 $|n_2, l_2, m_2\rangle_1 \otimes |n_1, l_1, m_1\rangle_2$

tienen la misma energía $E_{n_1} + E_{n_2}$
 (Excepto para $n_1 = n_2, l_1 = l_2, m_1 = m_2$)
 (de todos estos sólo el estado base)
 es ligado

Estado base

$$|1^1 0^m 0^n\rangle_1 |1^0 0^0\rangle_2 = |1^1 S\rangle_1 |1^1 S\rangle_2$$

$l=0 \rightarrow S$

(nos lo saltamos)
 porque no es degenerado

edos excitados

(con $(n_1, l_1, m_1) \neq (n_2, l_2, m_2)$)

$$|n_1 l_1 m_1\rangle_1 |n_2 l_2 m_2\rangle_2 = |ab\rangle$$

Notación

$$n_1, l_1, m_1 =: a$$

$$n_2, l_2, m_2 =: b$$

Los edos degenerados que consideramos son

$$|ab\rangle, |ba\rangle$$

$$J = W_{ab, ab} = \langle ab | W | ab \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \psi_a(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2$$

$$K = W_{ab, ba} = \langle ab | W | ba \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{21}} \psi_b(\vec{r}_1) \psi_a(\vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2$$

$$K = W_{ba, ab} = \langle ab | W | ba \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_b^*(\vec{r}_1) \psi_a^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{21}} \psi_a(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2$$

$$J = W_{ba, ba} = \langle ab | W | ba \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_b^*(\vec{r}_1) \psi_a^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{21}} \psi_b(\vec{r}_1) \psi_a(\vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2$$

$$J = \int \frac{\psi_b(\vec{r}_1) \psi_a(\vec{r}_2)}{4\pi\epsilon_0 r_{21}} d^3 r_1 d^3 r_2$$

$$\psi_i(\vec{r}) = e^{i\phi_i(\vec{r})}$$

J: energía de repulsión electrostática entre las distribuciones de carga

$K \rightarrow$ tiene interpretación clásica.

$$W = \begin{pmatrix} J & K \\ K & J \end{pmatrix}$$

Al diagonalizar:

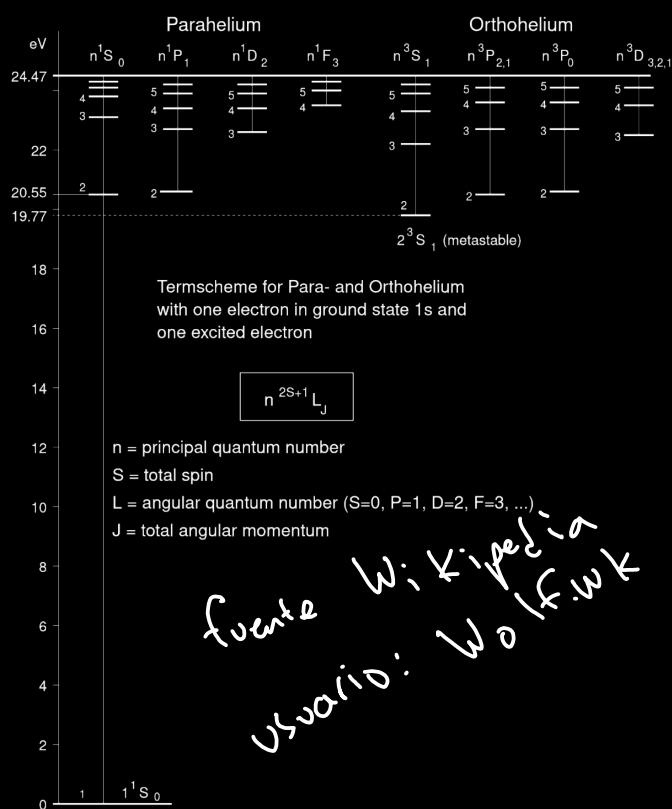
Eigenvalores: $J+K, J-K$

Eigenvectores: $|n_S\rangle = \frac{|ab\rangle + |ba\rangle}{\sqrt{2}}$, $|n_A\rangle = \frac{|ab\rangle - |ba\rangle}{\sqrt{2}}$

\uparrow simétrico \uparrow anti-simétrico

Vector de estado total:

$$|\Psi\rangle_{\text{espacial}} \otimes |\Psi\rangle_{\text{espin}}$$



Para helio:

$|\Psi\rangle_{\text{espacial}}$ simétrico

$|\Psi\rangle_{\text{espin}}$ anti

Orthohelio:

$|\Psi\rangle_{\text{espacial}}$ anti

$|\Psi\rangle_{\text{espin}}$ sim.

Parte de espín para helio.

$$\begin{array}{c} S \quad m_S \\ \text{anti} \left\{ \begin{array}{l} |0\ 0\rangle = \frac{|+\ -\ \rangle - |- +\ \rangle}{\sqrt{2}} \\ |1\ 1\rangle = |++\rangle \\ |1\ 0\rangle = \frac{|+ -\ \rangle + |- +\ \rangle}{\sqrt{2}} \\ |1\ -1\rangle = |--\rangle \end{array} \right. \\ \text{sim} \end{array}$$

Método variacional: otro método de diagonalización aproximada

- H independiente de t

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad \begin{pmatrix} \text{suponemos no} \\ \text{degenerado} \end{pmatrix}$$

- Suponemos que no conocemos la forma de E_n ni $|\psi_n\rangle$

- Si tomamos $|\psi\rangle$ arbitrario $\begin{pmatrix} \text{hi} \\ \text{siguiera} \\ \text{normalizado} \end{pmatrix}$

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0 \quad (\star)$$

- El método variacional consiste en escoger una familia de kets de prueba $|\psi(\alpha)\rangle$ dependiente de parámetros contenidos en $\vec{\alpha}$ y minimizar $\langle H \rangle(\vec{\alpha})$ para encontrar E_0 .

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$$

Dem de (*)

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\varphi_n\rangle$$

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_n |c_n|^2 E_n \geq E_0 \overbrace{\sum_n |c_n|^2}^{\langle \psi | \psi \rangle} = E_0 \langle \psi | \psi \rangle$$

La igualdad ocurre cuando $|\psi\rangle = c_0 |\varphi_0\rangle$

Ejemplo: oscilador armónico

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$$

(Supongamos que no conocemos la solución)

- Proponemos esta familia de kets de prueba

$$\psi_\alpha(x) = e^{-\alpha x^2}$$

$$\begin{aligned}\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_\alpha^*(x) \psi_\alpha(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-2\alpha x^2} \\ &= \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} \\ \langle \psi | H | \psi_\alpha \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_\alpha^*(x) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right] \psi_\alpha(x) dx \\ &= \left[\frac{\hbar^2}{2m} \alpha + \frac{1}{8} m \omega^2 \frac{1}{\alpha} \right] \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-2\alpha x^2} \\ &\quad \text{cinetica} \qquad \qquad \qquad \text{potencial}\end{aligned}$$

Al minimizar esto encontraremos una aproximación a E_0 .

$$0 = \frac{d \langle H \rangle}{d \alpha}(\alpha_c) = \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{1}{8} m \omega^2 \frac{1}{\alpha_c^2} \Rightarrow \frac{1}{8} \frac{\omega^2}{\alpha_c^2} = \frac{\hbar^2}{2m}$$

$$\Rightarrow \alpha_c = \frac{1}{2} \frac{m \omega}{\hbar} \Rightarrow E_0 \approx \langle H \rangle(\alpha_c) = \frac{1}{2} \hbar \omega$$

- Podemos proponer otra familia de kets (ampliando más acertada)

$$\psi_a(x) = \frac{1}{x^2 + a}$$

$$\langle H \rangle(a) = \frac{\langle \psi_a | H | \psi_a \rangle}{\langle \psi_a | \psi_a \rangle} = \frac{\frac{\hbar^2}{4m} \frac{1}{a} + \frac{1}{2} m \omega^2 a}{1}$$

Haciendo

$$\underbrace{\langle H \rangle(a_c)}_{\downarrow a} = 0 \Rightarrow a_c = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\hbar}{m\omega}$$

$$\langle H \rangle(a_c) = \frac{1}{\sqrt{2}} \hbar \omega \approx E_0$$

(la exacta
es $\frac{1}{2} \hbar \omega$)

Fl error

$$\frac{\langle H \rangle(a_c) - \frac{1}{2} \hbar \omega}{\hbar \omega} = \frac{\sqrt{2} - 1}{2} \approx 20\%$$

Generalización de método variacional
(teorema de Ritz) (para obtener eigenvalores distintos a E_0)

$$\langle H \rangle(\vec{\alpha}) \text{ tiene puntos críticos}$$

$$\frac{\langle \psi_{\vec{\alpha}} | H | \psi_{\vec{\alpha}} \rangle}{\langle \psi_{\vec{\alpha}} | \psi_{\vec{\alpha}} \rangle} \text{ donde } |\psi_{\vec{\alpha}}\rangle \text{ es un e.v. de } H \text{ con e.v. } \frac{\langle \psi_{\vec{\alpha}} | H | \psi_{\vec{\alpha}} \rangle}{\langle \psi_{\vec{\alpha}} | \psi_{\vec{\alpha}} \rangle}$$

$$\langle H \rangle_{\vec{\alpha}} \quad \langle \psi_{\vec{\alpha}} | \psi_{\vec{\alpha}} \rangle = \langle \psi_{\vec{\alpha}} | H | \psi_{\vec{\alpha}} \rangle$$

Derivamos respecto a $\bar{\alpha}$

$$\begin{aligned} & \frac{d\langle H \rangle_\alpha}{d\alpha} \langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle + \underbrace{\langle H \rangle_\alpha \frac{d\langle \psi_\alpha |}{d\alpha} | \psi_\alpha \rangle}_{+ \underbrace{\langle H \rangle_\alpha \langle \psi_\alpha | \frac{d}{d\alpha} | \psi_\alpha \rangle}} \\ & = \underbrace{\frac{d\langle \psi_\alpha | H | \psi_\alpha \rangle}{d\alpha}}_{+ \langle \psi_\alpha | H \frac{d| \psi_\alpha \rangle}{d\alpha}} \end{aligned}$$

Lo reescribimos como ($\langle H \rangle_\alpha$ es un escalar)

$$\begin{aligned} \langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle \frac{d\langle H \rangle_\alpha}{d\alpha} &= \langle \psi_\alpha | H - \langle H \rangle | \frac{d}{d\alpha} | \psi_\alpha \rangle \\ &+ \frac{d}{d\alpha} (\langle \psi_\alpha |) [H - \langle H \rangle] | \psi_\alpha \rangle \end{aligned}$$

Si α es un punto crítico de

$$\langle H \rangle_\alpha \Rightarrow \frac{d\langle H \rangle_\alpha}{d\alpha} = 0$$

Definiendo $|\varphi_\alpha\rangle = (H - \langle H \rangle) |\psi_\alpha\rangle$

$$\underbrace{\langle \psi_\alpha | \frac{d}{d\alpha} | \psi_\alpha \rangle}_{+ \underbrace{(\frac{d}{d\alpha} \langle \psi_\alpha |) |\varphi_\alpha \rangle}_{= 0}} = 0$$

$$\frac{d}{d\alpha} |\psi_\alpha\rangle =$$

$$|\psi_{\alpha+\lambda}\rangle \approx |\psi_\alpha\rangle + \lambda \frac{d|\psi_\alpha\rangle}{d\alpha}$$

... queda pendiente



\rightarrow
 Regresando a (*) Si sabemos que
 $|\psi\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} c_n |\varphi_n\rangle$ $|N\rangle \perp |\varphi_0\rangle$
 \uparrow \uparrow
 $e.v. de H$
 excluye
 Co

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 E_n \geq E_1 \sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2$$

$$\frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_1$$

Ejemplo: oscilador armónico
 primer estado excitado

Debemos proponer una función de
 prueba ortogonal a $\varphi_0(x)$.
 $\psi_\alpha(x) = x e^{-\alpha x^2}$

$$\psi_\alpha(x) = x e^{-\alpha x^2}$$

es ortogonal a

$$\varphi_0(x) = e^{-x^2}$$

$$\text{Con esto } \langle H \rangle(\alpha) = \frac{3\hbar^2}{2m}\alpha + \frac{3}{8}m\omega^2 \frac{1}{\alpha}$$

$$\text{Lociendo } \frac{d\langle H \rangle(\alpha)}{d\alpha} = 0 \Rightarrow \langle H \rangle(\alpha_c) = \frac{3}{2}\hbar\omega$$