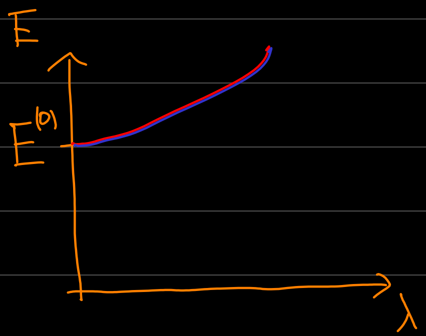
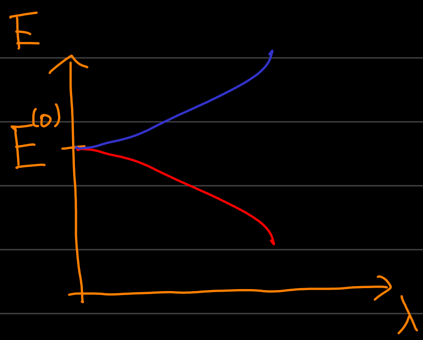
Teoría de perturbaciones

Caso degenerado

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

Supongamos que $|\psi_a^{(0)}\rangle$ y $|\psi_b^{(0)}\rangle$ son dos e-vectores ortogonales de H_0 con el mismo e-valor $E^{(0)}$





Si la perturbación rompe la degeneración los nuevos e-valores no necesariamente corresponden a $|\psi_a^{(0)}\rangle$ y $|\psi_b^{(0)}\rangle$.
¿Cómo obtener los nuevos e-vectores correctos?

Como no sabemos, usamos una combinación lineal

$$|\psi^{(0)}\rangle = \alpha |\psi_a^{(0)}\rangle + \beta |\psi_b^{(0)}\rangle$$

Nota: $|\psi^{(0)}\rangle$ es un e-vector de H_0 con e-valor E^0.

$$H_0 |\psi^{(0)}\rangle = \alpha \underbrace{H_0 |\psi_a^{(0)}\rangle}_{E^{(0)}} + \beta \underbrace{H_0 |\psi_b^{(0)}\rangle}_{E^{(0)}}$$
$$= E_0 \left(\alpha |\psi_a^{(0)}\rangle + \beta |\psi_b^{(0)}\rangle \right)$$
$$= E_0 |\psi^{(0)}\rangle$$

Queremos resolver $H = H_0 + W$

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

Usando la misma idea de escribir E y $|\psi\rangle$ como serie de potencias de λ.

exponente

no es un exponente

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \cdots$$
$$|\psi\rangle = |\psi^{0}\rangle + \lambda|\psi^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi^{(2)}\rangle + \cdots$$

Y las sustituimos en $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$

$$\underbrace{\cancel{H_0|\psi^{(0)}\rangle} + \lambda(\hat{W}|\psi^{(0)}\rangle + H_0|\psi^{(1)}\rangle) + \cdots = E^{(0)}}_{H_0|\psi^{(0)}\rangle = E^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle}\cancel{|\psi^{(0)}\rangle} + \lambda\left(E^{(1)}|\psi^{(0)}\rangle + E^{(0)}|\psi^{(1)}\rangle\right) + \cdots$$

A primer orden en λ

$$\hat{W}|\psi^{(0)}\rangle + H_0|\psi^{(1)}\rangle = E^{(1)}|\psi^{(0)}\rangle + E^{(0)}|\psi^{(1)}\rangle$$

Ahora podemos proyectar hacia $|\psi_a^{(0)}\rangle$ o $|\psi_b^{(0)}\rangle$

$$\langle\psi_a^{(0)}|\hat{W}|\psi^{(0)}\rangle + \cancel{\langle\psi_a^{(0)}|H_0|\psi^{(1)}\rangle} = E^{(1)}\langle\psi_a^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle + \cancel{E^{(0)}\langle\psi_a^{(0)}|\psi^{(1)}\rangle}$$
$$\langle\psi_b^{(0)}|\hat{W}|\psi^{(0)}\rangle + \cancel{\langle\psi_b^{(0)}|H_0|\psi^{(1)}\rangle} = E^{(1)}\langle\psi_b^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle + \cancel{E^{(0)}\langle\psi_b^{(0)}|\psi^{(1)}\rangle}$$

E_0 E_0

Usando
$$|\psi^{(0)}\rangle = \alpha|\psi_a^{(0)}\rangle + \beta|\psi_b^{(0)}\rangle$$

$|\psi_a^{(0)}\rangle$ y $|\psi_b^{(0)}\rangle$ ortogonormales

$$\alpha\langle\psi_a^{(0)}|\hat{W}|\psi_a^{(0)}\rangle + \beta\langle\psi_a^{(0)}|\hat{W}|\psi_b^{(0)}\rangle = E^{(1)}\alpha$$
$$\alpha\langle\psi_b^{(0)}|\hat{W}|\psi_a^{(0)}\rangle + \beta\langle\psi_b^{(0)}|\hat{W}|\psi_b^{(0)}\rangle = E^{(1)}\beta$$

$$\begin{pmatrix} \hat{W}_{aa} & \hat{W}_{ab} \\ \hat{W}_{ba} & \hat{W}_{bb} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = E^{(1)} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \qquad \text{con } \hat{W}_{jk} = \langle \psi_j^{(0)} | \hat{W} | \psi_k^{(0)} \rangle$$

- Resolviendo este problema de eigenvalores encontramos $E^{(1)}$.

- Los e-vectores de esta ecuación son el e-vector a orden 0 de la perturbación. (El límite cuando $\lambda \to 0$ del e-vector $|\psi\rangle$).

- Lo hicimos para degeneración 2 pero este método puede generalizarse a degeneración de cualquier orden.

Ejemplo: Átomo de hidrógeno en un campo eléctrico. (sin espín)

$$H = H_0 - \vec{d} \cdot \vec{E}$$

hamiltoniano hidrogenoide

momento dipolar del átomo $\vec{d} = e\vec{r}$

Campo eléctrico

Pongamos $\vec{E} = E_0 \hat{e}_z$

magnitud de campo eléctrico (determina el tamaño de la perturbación)

$$W = eE_0 z \overset{\text{en esféricas}}{=} eE_0 r\cos\theta$$

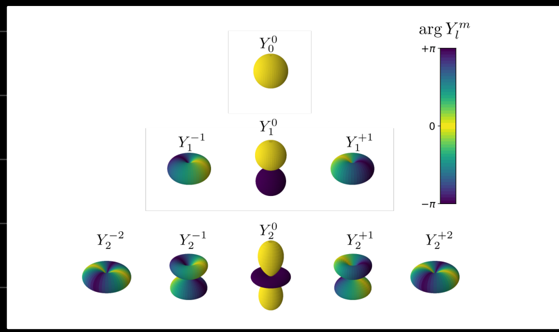
Para hidrógeno

$n=1)$ $|n=1, \ l=0, \ m=0\rangle$ estado base

$n=2)$ $|2,0,0\rangle, |2,1,-1\rangle, |2,1,0\rangle, |2,1,1\rangle$ primer estado excitado

¿Qué le pasa a los estados con $n=2$ al aplicar la perturbación $W = eE_0 z$?

Las funciones de onda $u_{\ell m}$ para $n=2$ son:



$$\ell=0 \; \left\{ \; u_{00} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0} \right.$$

$$\ell=1 \; \left\{ \begin{array}{l} u_{11} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{8a_0}\right) \operatorname{sen}\theta \, e^{-r/2a_0} e^{i\phi} \\ u_{10} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{2a_0}\right) \cos\theta \, e^{-r/2a_0} \\ u_{1-1} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{8a_0}\right) \operatorname{sen}\theta \, e^{-r/2a_0} e^{-i\phi} \end{array} \right.$$

Tenemos que calcular $W_{\ell m, \ell' m'} = \langle \ell, m | eE_0 z | \ell', m' \rangle$

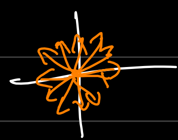
$$W_{\ell m, \ell' m'} = eE_0 \iiint u_{\ell m}^{*} (r\cos\theta) \, u_{\ell m} \, r^2 \operatorname{sen}\theta \, d\theta \, d\phi \, dr$$

Matriz de 4×4

$eE_0 z$ es impar.

$W_{00,00} = 0$ (integral de función impar) (par × impar = impar)
$W_{1m,1m'} = 0$ (impar × impar × impar = impar)

Por otro lado $\int_0^{2\pi} e^{\pm i\phi} \, d\phi = 0$



$\therefore \; W_{00,11} = W_{00,1-1} = W_{11,00} = W_{1-1,00} = 0$

$$W = \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{cccc|c} 00 & 11 & 10 & 1\text{-}1 & \\ \end{array}$$

$$W = \begin{array}{c|c} \begin{pmatrix} 0 & 0 & ? & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ ? & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{array}{l} 00 \\ 11 \\ 10 \\ 1\text{-}1 \end{array} \end{array}$$

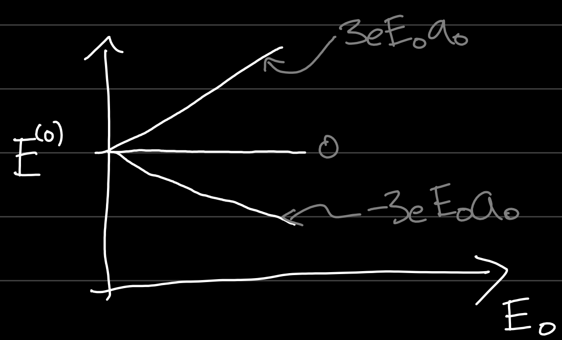
$$\langle 00 | eE_0 r\cos\theta | 10 \rangle = \frac{1}{8\pi a_0^3} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \cos^2\theta \operatorname{sen}\theta \, d\theta \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/a_0} \frac{r^4}{2a_0} \, dr = -3eE_0 a_0$$

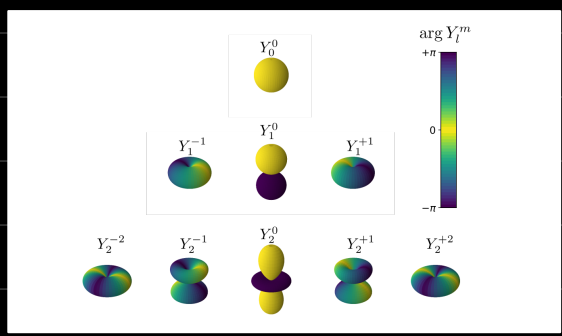
$$\det\left(W - E^{(1)}\mathbb{1}\right) = 0$$

$$0 = \begin{vmatrix} -E^{(1)} & 0 & -3eE_0a_0 & 0 \\ 0 & -E^{(1)} & 0 & 0 \\ -3eE_0a_0 & 0 & -E^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E^{(1)} \end{vmatrix} = \left(E^{(1)}\right)^4 - \left(E^{(1)}\right)^2\left(3eE_0a_0\right)^2$$

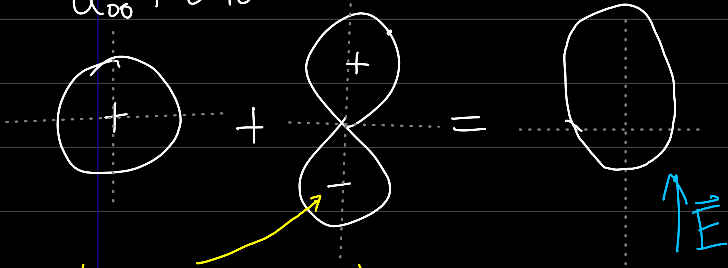
$$E^{(1)} = +3eE_0a_0,\ -3eE_0a_0,\ 0,\ 0$$

e-vectores $\dfrac{u_{00} - u_{10}}{\sqrt{2}}$, $\dfrac{u_{00} + u_{10}}{\sqrt{2}}$, u_{11}, u_{1-1}

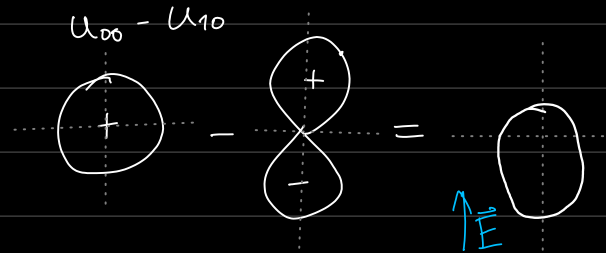




$u_{00} + u_{10}$



$u_{00} - u_{10}$



estos signos no tienen que ver con la carga sino con la amplitud de probabilidad