

Teoría de perturbaciones independientes del tiempo.

La mayoría de los problemas en Mecánica Cuántica no pueden ser resueltos en forma exacta, y es por eso que debemos recurrir a métodos que nos permiten obtener una solución aproximada al problema. En algunos casos, además, ocurre que estos problemas son similares a situaciones que sí podemos resolver exactamente. En este capítulo introduciremos un método perturbativo para obtener soluciones a problemas con Hamiltonianos independientes del tiempo. El método se basa en el conocimiento de la solución exacta a un problema más simple, para luego obtener correcciones a partir de pequeñas perturbaciones. De esta manera, veremos cómo obtener en forma iterativa las correcciones a las autoenergías y autoestados del Hamiltoniano para los diferentes ordenes perturbativos.

1.1. Problema general

Consideremos un problema con un Hamiltoniano de la forma:

$$H(\epsilon) = H_0 + \epsilon V$$

donde ϵ es un parámetro adimensional pequeño (en un sentido preciso que definiremos más adelante). Además, conocemos la solución del problema de autovalores del Hamiltoniano H_0 , que resulta ser

$$H_0 \left| \phi_{n,\mu}^{(0)} \right\rangle = E_n^{(0)} \left| \phi_{n,\mu}^{(0)} \right\rangle,$$

donde el índice $\mu = 1, \dots, g_n$ indica que los niveles de H_0 son degenerados. La degeneración del nivel n , cuya energía es $E_n^{(0)}$ es g_n . Para resolver este problema

será conveniente, en primer lugar, definir los proyectores sobre el subespacio de autovalor $E_n^{(0)}$ y su subespacio ortogonal. Estos son:

$$\begin{aligned}\Pi_{n,\parallel}^{(0)} &= \sum_{\mu=1}^{g_n} |\phi_{n,\mu}^{(0)}\rangle\langle\phi_{n,\mu}^{(0)}|, \\ \Pi_{n,\perp}^{(0)} &= \mathbb{1} - \Pi_{n,\parallel}^{(0)} = \sum_{k \neq n} \Pi_{k,\parallel}^{(0)}.\end{aligned}\tag{1.1}$$

Nuestro objetivo es obtener una expresión aproximada, a diferentes ordenes en ϵ , para los autovectores y autovalores del problema completo. Es decir, buscamos autovalores y autovectores que satisfagan

$$H(\epsilon)|\chi_n(\epsilon)\rangle = E_n(\epsilon)|\chi_n(\epsilon)\rangle.\tag{1.2}$$

Esto lo llevaremos a cabo operando con la solución exacta del Hamiltoniano H_0 . Comenzaremos entonces por desarrollar todos los elementos de la expresión anterior en potencias de ϵ . El único cuidado que debemos tener es tratar por separado las contribuciones de la parte paralela y perpendicular de los nuevos autoestados, que definimos como

$$|\chi_{n,\parallel}(\epsilon)\rangle = \Pi_{n,\parallel}^{(0)}|\chi_n(\epsilon)\rangle, \quad |\chi_{n,\perp}(\epsilon)\rangle = \Pi_{n,\perp}^{(0)}|\chi_n(\epsilon)\rangle$$

Cuando desarrollamos estos estados como potencias de ϵ asumiremos, sin pérdida de generalidad, que a orden cero sólo tenemos contribuciones en el subespacio paralelo y las correcciones se encuentran en el subespacio ortogonal. Es decir,

$$|\chi_{n,\parallel}(\epsilon)\rangle = |\chi_{n,\parallel}^{(0)}\rangle, \quad |\chi_{n,\perp}(\epsilon)\rangle = \sum_{j \geq 1} |\chi_{n,\perp}^{(j)}\rangle \epsilon^j.$$

Por otra parte, el cambio en la energía ΔE_n se anula para $\epsilon = 0$. Es decir,

$$\Delta E_n(\epsilon) = E_n(\epsilon) - E_n^{(0)} = \sum_{j \geq 1} E_n^{(j)} \epsilon^j.$$

De esta manera, la ecuación (1.2) del problema completo de autovalores será conveniente reescribirla de la siguiente forma:

$$\left(H_0 - E_n^{(0)}\right)|\chi_n(\epsilon)\rangle = (\Delta E_n(\epsilon) - \epsilon V)|\chi_n(\epsilon)\rangle.$$

Notamos que en esta expresión, en su miembro izquierdo, aparece un operador que denominaremos h_n :

$$h_n = H_0 - E_n^{(0)} \mathbb{1}.$$

Este operador no es invertible ya que tiene g_n autovalores nulos. Sin embargo, este operador es invertible si se encuentra definido en el subespacio ortogonal, asociado al proyector $\Pi_{n,\perp}^{(0)}$. En efecto, en este subespacio podemos escribir la expresión

$$h_{n,\perp} = \sum_{k \neq n} \Pi_{k,\parallel}^{(0)} \left(E_k^{(0)} - E_n^{(0)}\right).$$

donde todos los factores de la suma son diferentes de cero. En consecuencia, la inversa de este operador restringida al subespacio asociado al proyector $\Pi_{n,\perp}^{(0)}$ es simplemente,

$$\begin{aligned} h_{n,\perp}^{-1} &= \left(H_0 - E_n^{(0)} \mathbb{1} \right)_{\perp}^{-1} = \sum_{k \neq n} \sum_{\mu=1}^{g_k} \frac{|\phi_{k,\mu}^{(0)}\rangle \langle \phi_{k,\mu}^{(0)}|}{(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})} \\ &= \sum_{k \neq n} \frac{\Pi_{k,\parallel}^{(0)}}{(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})}. \end{aligned} \quad (1.3)$$

Desarrollo perturbativo

Trabajemos entonces con la ecuación de autovalores

$$h_n |\chi_n(\epsilon)\rangle = (\Delta E_n(\epsilon) - \epsilon V) |\chi_n(\epsilon)\rangle.$$

En primer lugar, escribiendo $|\chi_n(\epsilon)\rangle = |\chi_{n,\parallel}(\epsilon)\rangle + |\chi_{n,\perp}(\epsilon)\rangle$, es evidente que del lado izquierdo de esta expresión sólo contribuye la parte perpendicular de los autoestados. De esta manera, usando que $h_n |\chi_{n,\parallel}(\epsilon)\rangle = 0$, la ecuación anterior se reduce a:

$$h_n |\chi_{n,\perp}(\epsilon)\rangle = (\Delta E_n(\epsilon) - \epsilon V) |\chi_n(\epsilon)\rangle. \quad (1.4)$$

Esta es una identidad vectorial y por lo tanto debe ser válida para sus distintas componentes. En particular, podemos proyectar esa ecuación a lo largo de los subespacios asociados a los proyectores $\Pi_{n,\parallel}^{(0)}$ y $\Pi_{n,\perp}^{(0)}$. Estas dos ecuaciones son

$$0 = \Delta E_n(\epsilon) |\chi_{n,\parallel}(\epsilon)\rangle - \epsilon \Pi_{n,\parallel}^{(0)} V |\chi_n(\epsilon)\rangle, \quad (1.5)$$

$$h_n |\chi_{n,\perp}(\epsilon)\rangle = \Delta E_n(\epsilon) |\chi_{n,\perp}(\epsilon)\rangle - \epsilon \Pi_{n,\perp}^{(0)} V |\chi_n(\epsilon)\rangle. \quad (1.6)$$

Vamos a escribir los primeros dos términos (hasta orden cuadrático en ϵ) del desarrollo correspondiente a la proyección a lo largo de $\Pi_{n,\parallel}^{(0)}$, Ec. (1.5). Haciendo esto, obtenemos dos ecuaciones, una para cada orden:

$$0 = E_n^{(1)} |\chi_{n,\parallel}^{(0)}\rangle - V_{n,\parallel} |\chi_{n,\parallel}^{(0)}\rangle, \quad (1.7)$$

$$0 = E_n^{(1)} |\chi_{n,\parallel}^{(1)}\rangle - V_{n,\parallel} |\chi_{n,\parallel}^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |\chi_{n,\parallel}^{(0)}\rangle - \Pi_{n,\parallel}^{(0)} V |\chi_{n,\perp}^{(1)}\rangle, \quad (1.8)$$

donde hemos definido la matriz del potencial restringida al subespacio paralelo como

$$V_{n,\parallel} = \Pi_{n,\parallel}^{(0)} V \Pi_{n,\parallel}^{(0)}.$$

Cabe notar que a partir de estas dos ecuaciones ya podemos obtener información relevante. Como veremos a continuación, es posible hallar las correcciones a la

energía a primer orden en la perturbación. En efecto, la ecuación (1.7) puede reescribirse como una ecuación de autovalores de la forma:

$$V_{n,\parallel} \left| \chi_{n,\parallel}^{(0)} \right\rangle = E_n^{(1)} \left| \chi_{n,\parallel}^{(0)} \right\rangle. \quad (1.9)$$

Esta expresión es fundamental. Nos dice que para encontrar las *correcciones a primer orden en la energía* debemos resolver el problema de autovalores para la matriz $V_{n,\parallel}$, que no es otra cosa que la matriz de la perturbación, restringida al subespacio asociado al autovalor $E_n^{(0)}$ del Hamiltoniano H_0 (o sea, al subespacio cuyo proyector es $\Pi_{n,\parallel}^{(0)}$). Los autovalores de este problema son las correcciones a las energías mientras que los autovectores son los autoestados del problema sin perturbar $\left| \chi_{n,\parallel}^{(0)} \right\rangle$. Es importante notar que la perturbación selecciona algunos autoestados en el subespacio asociado a $\Pi_{n,\parallel}^{(0)}$. En efecto, los estados $\left| \chi_{n,\parallel}^{(0)} \right\rangle$ son aquellos que se definen como el límite de los estados perturbados $\left| \chi_n(\epsilon) \right\rangle$, cuando la perturbación tiende a cero (o sea, cuando $\epsilon \rightarrow 0$, la perturbación selecciona ciertos estados del subespacio $\Pi_{n,\parallel}^{(0)}$, que son los autovectores de $V_{n,\parallel}$). Si el subespacio del sistema sin perturbar asociado al autovalor $E_n^{(0)}$ no se encuentra degenerado, la ecuación (1.9) nos dice que a orden cero el autovector es $\left| \phi_n^{(0)} \right\rangle$.

La ecuación (1.8) también nos brinda información muy útil ya que determina parcialmente el valor de la corrección en la energía a segundo orden. En esta ecuación aparecen los estados $\left| \chi_{n,\parallel}^{(1)} \right\rangle$ en los primeros dos términos. Pero estos términos no contribuyen a la corrección a segundo orden en la energía. Podemos demostrar esto de la siguiente manera. Primero proyectando esta ecuación sobre los estados a orden cero. En efecto, si aplicamos el bra $\left\langle \chi_{n,\parallel}^{(0)} \right|$ a esa ecuación y utilizamos la ecuación de autovalores (1.7), vemos que los dos primeros términos se cancelan mutuamente. En consecuencia, la ecuación (1.8) se reduce a

$$0 = E_n^{(2)} - \left\langle \chi_{n,\parallel}^{(0)} \right| \Pi_{n,\parallel}^{(0)} V \left| \chi_{n,\perp}^{(1)} \right\rangle.$$

De donde se deduce cuánto vale la *corrección a segundo orden en la energía*. En efecto, usando esta identidad, podemos deducir que

$$E_n^{(2)} = \left\langle \chi_{n,\parallel}^{(0)} \right| V \left| \chi_{n,\perp}^{(1)} \right\rangle. \quad (1.10)$$

En consecuencia, para obtener la corrección a segundo orden en la energía es necesario conocer los estados $\left| \chi_{n,\parallel}^{(0)} \right\rangle$, pero también es necesario conocer las correcciones a primer orden en la parte perpendicular de los autoestados: $\left| \chi_{n,\perp}^{(1)} \right\rangle$. Estas correcciones se obtienen a partir de la proyección de la ecuación (1.4) en la dirección de

$\Pi_{n,\perp}^{(0)}$. En efecto, podemos reescribir esta ecuación (antes del desarrollo en potencias de ϵ) como

$$h_{n,\perp} |\chi_{n,\perp}(\epsilon)\rangle = \Delta E_n(\epsilon) |\chi_{n,\perp}(\epsilon)\rangle - \epsilon \Pi_{n,\perp}^{(0)} V |\chi_n(\epsilon)\rangle.$$

De aquí deducimos inmediatamente (aplicando el operador inverso $h_{n,\perp}^{-1}$, que está bien definido sobre el subespacio asociado a $\Pi_{n,\perp}^{(0)}$) la siguiente identidad:

$$|\chi_{n,\perp}(\epsilon)\rangle = \Delta E_n(\epsilon) h_{n,\perp}^{-1} |\chi_{n,\perp}(\epsilon)\rangle - \epsilon h_{n,\perp}^{-1} \Pi_{n,\perp}^{(0)} V |\chi_n(\epsilon)\rangle.$$

Desarrollando esta ecuación al orden más bajo en potencias de ϵ (y recordando que $|\chi_{n,\perp}(\epsilon)\rangle$ no tiene orden cero) vemos que las únicas contribuciones resultan ser

$$|\chi_{n,\perp}^{(1)}\rangle = -h_{n,\perp}^{-1} \Pi_{n,\perp}^{(0)} V |\chi_{n,\parallel}^{(0)}\rangle.$$

Esta es una expresión sencilla que nos dice cómo es la parte perpendicular de los autoestados a primer orden en ϵ . Usando esto en la Ec. (1.10), podemos deducir ahora cuál es el cambio en la energía de los autoestados a segundo orden en ϵ ya que:

$$E_n^{(2)} = -\langle \chi_{n,\parallel}^{(0)} | V h_{n,\perp}^{-1} V | \chi_{n,\parallel}^{(0)} \rangle.$$

Finalmente, reemplazando $h_{n,\perp}^{-1}$ por su expresión en la Ec. (1.3) y recordando que el proyector paralelo está dado por la Ec. (1.1) llegamos a:

$$E_n^{(2)} = -\sum_{k \neq n} \sum_{\mu=1}^{g_k} \frac{\left| \langle \chi_{n,\parallel}^{(0)} | V | \phi_{k,\mu}^{(0)} \rangle \right|^2}{\left(E_k^{(0)} - E_n^{(0)} \right)}.$$

Resumen de resultados

Obtuvimos un desarrollo en potencias del parámetro perturbativo ϵ de los autovectores y autovalores del problema completo. Los autovectores, tal como los calculamos, resultan no estar normalizados pero dicha normalización puede realizarse al completar el cálculo. A segundo orden en la energía y primer orden en los

estados los resultados son

$$\begin{aligned}
V_{\parallel} \left| \chi_{n,\parallel}^{(0)} \right\rangle &= E_n^{(1)} \left| \chi_{n,\parallel}^{(0)} \right\rangle \\
\left| \chi_{n,\perp}^{(1)} \right\rangle &= -h_{n,\perp}^{-1} V \left| \chi_{n,\parallel}^{(0)} \right\rangle \\
&= - \sum_{k \neq n} \sum_{\mu=1}^{g_k} \frac{\langle \phi_{k,\mu}^{(0)} | V | \chi_{n,\parallel}^{(0)} \rangle}{(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})} \left| \phi_{k,\mu}^{(0)} \right\rangle \\
E_n^{(2)} &= \left\langle \chi_{n,\parallel}^{(0)} \left| V \right| \chi_{n,\perp}^{(1)} \right\rangle \\
&= - \sum_{k \neq n} \sum_{\mu=1}^{g_k} \frac{\left| \left\langle \chi_{n,\parallel}^{(0)} \left| V \right| \phi_{k,\mu}^{(0)} \right\rangle \right|^2}{(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})}
\end{aligned}$$

1.2. El caso no degenerado

Para el caso no degenerado, las ecuaciones anteriores son bastante más sencillas. En efecto, cuando $g_n = 1$ no hay que resolver ningún problema de autovalores para obtener autoestados a orden cero. En ese caso, cuando hay un único autovector con autovalor $E_n^{(0)}$, las correcciones de primero y segundo orden en la energía y los estados son simplemente

$$E_n^{(1)} = \left\langle \phi_n^{(0)} \left| V \right| \phi_n^{(0)} \right\rangle, \quad (1.11)$$

$$E_n^{(2)} = - \sum_{k \neq n} \frac{\left| \left\langle \phi_n^{(0)} \left| V \right| \phi_k^{(0)} \right\rangle \right|^2}{(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})} \quad (1.12)$$

$$\left| \chi_n^{(1)} \right\rangle = - \sum_{k \neq n} \frac{\left\langle \phi_k^{(0)} \left| V \right| \phi_n^{(0)} \right\rangle}{(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})} \left| \phi_k^{(0)} \right\rangle \quad (1.13)$$

Como vemos, este procedimiento es esencialmente un desarrollo en términos de $\epsilon \left\langle \phi_k^{(0)} \left| V \right| \phi_n^{(0)} \right\rangle / (E_k^{(0)} - E_n^{(0)})$, de manera que esperamos que cuanto más chico sea el elemento de matriz de la perturbación V sobre la diferencias de energías, más rápido convergerá la aproximación. Por otro lado, de las expresiones anteriores surge un comentario general: Para el estado fundamental, donde se satisface que $(E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) > 0$, entonces la corrección en la energía a segundo orden es siempre negativa. O sea, siempre se satisface que $E_n^{(2)} \leq 0$.

Normalización

Consideraremos la normalización de los estados perturbados, ya que como vimos estos no se encuentran normalizados tal como los presentamos. Llamaremos a los estados perturbados normalizados como:

$$|\chi_n(\epsilon)\rangle_N = Z_n^{1/2}(\epsilon)|\chi_n(\epsilon)\rangle, \quad (1.14)$$

que cumple con ${}_N\langle\chi_n(\epsilon)|\chi_n(\epsilon)\rangle_N = 1$. De esta manera, podemos escribir

$$|\chi_n(\epsilon)\rangle_N = Z_n^{1/2}(\epsilon) \sum_{k \geq 0} |\chi_n^{(k)}\rangle \epsilon^k.$$

Y es fácil notar que el significado físico de la constante $Z_n(\epsilon)$ se encuentra asociado a la probabilidad de que el estado perturbado sea encontrado en el estado sin perturbar:

$$Z_n(\epsilon) = |\langle\chi_n^{(0)}|\chi_n(\epsilon)\rangle_N|^2. \quad (1.15)$$

Ahora, dado que:

$$Z_n^{-1}(\epsilon) = \left\| \sum_{k \geq 0} \epsilon^k |\chi_n^{(k)}\rangle \right\|^2,$$

resulta que

$$\begin{aligned} Z_n^{-1}(\epsilon) &= 1 + \epsilon^2 \langle\chi_n^{(1)}|\chi_n^{(1)}\rangle + O(\epsilon^3) \\ &= 1 + \epsilon^2 \sum_{k \neq n} \frac{|\langle\phi_n^{(0)}|V|\phi_k^{(0)}\rangle|^2}{(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})^2} + O(\epsilon^3). \end{aligned}$$

De manera que a orden ϵ^2 , $Z_n(\epsilon)$ es:

$$Z_n(\epsilon) \approx 1 - \epsilon^2 \sum_{k \neq n} \frac{|\langle\phi_n^{(0)}|V|\phi_k^{(0)}\rangle|^2}{(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})^2}. \quad (1.16)$$

Teniendo en cuenta que ya habíamos obtenido que

$$E_n(\epsilon) = E_n^{(0)} - \epsilon \sum_{k \neq n} \frac{|\langle\phi_n^{(0)}|V|\phi_k^{(0)}\rangle|^2}{(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})} + \dots$$

podemos deducir fácilmente que vale la ecuación

$$Z_n(\epsilon) = \frac{\partial E_n(\epsilon)}{\partial E_n^{(0)}}. \quad (1.17)$$

Además, este resultado es general y válido para cualquier orden en ϵ .

1.3. Ejemplo 1: Oscilador armónico.

A continuación mostraremos cómo utilizar el método de perturbaciones en algunos ejemplos. Comenzaremos por un caso bien simple, consideremos un oscilador armónico simple con Hamiltoniano:

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

Ahora supongamos que el potencial armónico cambia levemente. A esa perturbación la representaremos por medio del siguiente operador:

$$V = \frac{1}{2}m\epsilon\omega^2 x^2$$

donde ϵ es el parámetro adimensional que cuantifica el tamaño de la perturbación.

Este problema no es demasiado útil ya que podemos resolverlo exactamente, pero nos servirá para ejercitar el método. Estaremos interesados en obtener correcciones al estado fundamental, es decir:

$$|0(\epsilon)\rangle = |0^{(0)}\rangle - \sum_{k \neq n} \frac{\langle k^{(0)} | V | 0^{(0)} \rangle}{(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})} |k^{(0)}\rangle + \dots$$

$$E_0 = E_0^{(0)} + \langle 0^{(0)} | V | 0^{(0)} \rangle - \sum_{k \neq n} \frac{|\langle 0^{(0)} | V | k^{(0)} \rangle|^2}{(E_k^{(0)} - E_0^{(0)})} + \dots$$

Nos quedaremos a primer orden en el estado y segundo en la energía. A diferencia de cómo presentamos el método, aquí absorbimos el parámetro ϵ en el potencial, es decir no aparece explícitamente en el desarrollo. En primer lugar debemos hallar los elementos de matriz de la suma infinita que aparece en las ecuaciones. Sin embargo, es fácil verificar que como $x^2 \propto a^{\dagger 2} + a^2 + a^{\dagger}a + aa^{\dagger}$ sólo dos términos son diferentes de cero, en efecto:

$$\begin{aligned} \langle 0^{(0)} | V | 0^{(0)} \rangle &= \left(\frac{\epsilon m \omega^2}{2}\right) \langle 0^{(0)} | x^2 | 0^{(0)} \rangle = \frac{\epsilon \hbar \omega}{4} \\ \langle 2^{(0)} | V | 0^{(0)} \rangle &= \left(\frac{\epsilon m \omega^2}{2}\right) \langle 2^{(0)} | x^2 | 0^{(0)} \rangle = \frac{\epsilon \hbar \omega}{2\sqrt{2}} \end{aligned}$$

Finalmente, usando que $E_n^{(0)} = \hbar\omega(n + 1/2)$, obtenemos que:

$$|0(\epsilon)\rangle = |0^{(0)}\rangle - \frac{\epsilon}{4\sqrt{2}} |2^{(0)}\rangle + \dots,$$

$$E_0(\epsilon) = \hbar\omega \left[\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{4} - \frac{\epsilon^2}{16} + \dots \right]. \quad (1.18)$$

recordemos que el estado que obtuvimos falta normalizarlo.

Como dijimos anteriormente, el problema no tiene mucha utilidad ya que lo podemos resolver exactamente. Simplemente definiendo un oscilador armónico con frecuencia:

$$\omega' = \omega\sqrt{1 + \epsilon}.$$

De esta manera, las energías de este nuevo sistema son $E_n = \hbar\omega'(n + 1/2)$ que pueden ser expandidas en términos de potencias de ϵ como:

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)\left[1 + \frac{\epsilon}{2} - \frac{\epsilon^2}{8} + \dots\right],$$

que coincide con el resultado que obtuvimos.

1.4. Ejemplo 2: El efecto Stark cuadrático.

Un ejemplo del uso de teoría de perturbaciones no-degenerada se encuentra relacionada con el estudio del efecto Stark. Consideremos un átomo de hidrógeno con Hamiltoniano $H_0 = p^2/2m - e^2/r$, en presencia de un campo eléctrico uniforme que apunta en la dirección del vector \vec{e}_z . Es decir $\vec{E} = \tilde{E}_0\vec{e}_z$. La interacción entre el electrón y el campo externo se tiene en cuenta mediante un término en el Hamiltoniano que es de la forma:

$$V = -e\tilde{E}_0 z. \quad (1.19)$$

donde z es la coordenada del electrón a lo largo de la dirección del campo, siendo $e < 0$. Asumiremos que conocemos la solución del problema sin campo externo. Además, ignoraremos el grado de libertad de spin, ya que no será relevante para nosotros que nos centraremos en el estudio del estado fundamental. El problema de un átomo en un campo de estas características no se puede resolver exactamente. Sin embargo, podemos aplicar la teoría de perturbaciones que desarrollamos hasta aquí. Veamos en primer lugar cómo la presencia del campo modifica la energía del estado fundamental a primer orden en la perturbación. Usando la notación que aplicamos hasta ahora, el estado fundamental es

$$|\phi_n^{(0)}\rangle = |n = 1, l = 0, m = 0\rangle = |1, 0, 0\rangle.$$

La energía de este estado resulta ser $E_0^{(0)} = -13,6$ eV. Y, por lo tanto, el cambio en la energía a primer orden en la perturbación (que tiene sentido para valores suficientemente pequeños del campo eléctrico) resulta ser

$$E_0^{(1)} = -e\tilde{E}_0 \langle 1, 0, 0 | z | 1, 0, 0 \rangle = 0.$$

La última expresión se anula debido a simples argumentos de simetría: en efecto, el estado fundamental es par (invariante frente a reflexiones) mientras que el operador z es impar. Entonces, a primer orden en teoría de perturbaciones, la energía

del estado fundamental no se modifica. Es decir, no hay efecto Stark lineal en este caso. Veamos a segundo orden. En este caso, podemos aplicar la ecuación (1.12):

$$E_n^{(2)} = -e^2 \tilde{E}_0^2 \sum_{k \neq (1,0,0)} \frac{\left| \langle 1, 0, 0 | z | \phi_k^{(0)} \rangle \right|^2}{\left(E_k^{(0)} - E_{(1,0,0)}^{(0)} \right)},$$

donde la suma es sobre todos los estados salvo el fundamental. Esta expresión la podemos acotar de manera simple: en efecto, podemos usar que $(E_k^{(0)} - E_{(1,0,0)}^{(0)}) \geq \Delta E = (E_{2,l,m} - E_{1,0,0}) = 3E_0^{(0)}/4 = 3e^2/8a_0 \approx 5,1\text{eV}$, siendo a_0 el radio de Bohr cuyo valor vimos anteriormente y resulta ser $a_0 = \hbar^2/m_e e^2 \approx 0,5\text{Å}$. Entonces,

$$|E_{1,0,0}^{(2)}| \leq \frac{e^2 \tilde{E}_0^2}{\Delta E} \sum_{k \neq (1,0,0)} |\langle 1, 0, 0 | z | k \rangle|^2 = \frac{e^2 \tilde{E}_0^2}{\Delta E} \sum_k |\langle 1, 0, 0 | z | k \rangle|^2$$

Ahora usando la relación de completitud llegamos a que:

$$|E_{1,0,0}^{(2)}| \leq \frac{e^2 \tilde{E}_0^2}{\Delta E} \langle 1, 0, 0 | z^2 | 1, 0, 0 \rangle = \frac{e^2 \tilde{E}_0^2}{\Delta E} a_0^2,$$

ya que en este caso por simetría $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle = \langle r^2 \rangle/3$ y podemos hallar $\langle 1, 0, 0 | z^2 | 1, 0, 0 \rangle = a_0^2$. En resumen, el corrimiento del estado fundamental del átomo de hidrógeno debido al campo eléctrico a orden cuadrático es aproximadamente:

$$\Delta E_{1,0,0} \approx -\tilde{E}_0^2 e^2 a_0^2 \frac{8a_0}{3e^2} = -\frac{8}{3} \tilde{E}_0^2 a_0^3.$$

Se define la polarizabilidad $\tilde{\alpha}$ del átomo en el nivel $|1, 0, 0\rangle$ como el factor que satisface que $\Delta E_{1,0,0} = -\frac{1}{2} \tilde{\alpha} \tilde{E}_0^2$. En consecuencia nuestro cálculo establece que

$$\tilde{\alpha} < \frac{16}{3} a_0^3$$

Notablemente, el valor observado para la polarizabilidad (deducido a partir del corrimiento Stark) es muy cercano a esta predicción aproximada (el valor medido tiene un factor 4,5 en lugar de $16/3 \approx 5,1$).

1.5. Ejemplo 3: El efecto Stark lineal.

En el ejemplo anterior estudiamos el efecto del campo eléctrico sobre el estado fundamental del átomo de hidrógeno, y vimos que el cambio en la energía aparece a segundo orden en la perturbación. En este caso estudiaremos qué es lo que sucede con los niveles excitados. A diferencia del ejemplo anterior, estos niveles se encuentran degenerados. Para el nivel n , los números cuánticos l y m pueden tomar valores entre $0 \leq l \leq n-1$ y $-l \leq m \leq l$.

De esta manera, consideraremos la misma situación que en ejemplo anterior, el campo eléctrico es uniforme en la dirección z y por lo tanto el Hamiltoniano sufre una perturbación dada por el potencial de la ecuación (1.19). Para estudiar correcciones a la energía de los niveles excitados utilizaremos la teoría de perturbaciones en el caso degenerado. Con lo cual, para obtener las primeras correcciones a la energía, será necesario diagonalizar la perturbación V proyectada sobre el subespacio correspondiente al nivel degenerado que vayamos a estudiar, y los autovalores nos darán la corrección a primer orden. En este caso nos concentraremos en el primer nivel excitado, $n = 2$, que tiene una degeneración $g_n = 4$. Para construir la matriz de la perturbación, podemos notar que el operador V conecta estados $|2, l, m\rangle$ con paridad diferente, es decir, tendremos elementos de matriz entre estados con l diferente. Además, dado que z se comporta como un tensor de rango uno, sólo conectará estados con el mismo m . De esta forma, los únicos elementos de matriz no nulos en el subespacio con $n = 2$ serán:

$$\langle 2, 1, 0 | V | 2, 0, 0 \rangle = \langle 2, 0, 0 | V | 2, 1, 0 \rangle = -e\tilde{E}_0 \langle 2, 0, 0 | z | 2, 1, 0 \rangle.$$

Luego, podemos calcularlos usando la forma explícita de las funciones de onda en términos de los armónicos esféricos, y que $z = r \cos \theta$:

$$\begin{aligned} \langle 2, 0, 0 | z | 2, 1, 0 \rangle &= \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi R_{2,0}^*(r) Y_0^{0*}(\theta, \phi) (r \cos \theta) R_{2,1}(r) Y_1^0(\theta, \phi) \\ &= -3a_0 \end{aligned}$$

De esta manera, llamando V_2 a la matriz V proyectada sobre el subespacio con $n = 2$, obtenemos:

$$V_2 = 3ea_0\tilde{E}_0 \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

En este caso la matriz fue escrita ordenando la base como: $\{|2, 0, 0\rangle, |2, 1, 0\rangle, |2, 1, -1\rangle, |2, 1, 1\rangle\}$, y su forma es particularmente simple. Resulta fácil de ver entonces que la matriz tiene autovalores: $\{-3ea_0\tilde{E}_0, 3ea_0\tilde{E}_0, 0, 0\}$. Es decir, a primer orden se rompe la degeneración para los estados con $m = 0$ como muestra la Fig. 2.1, entonces:

$$E_{2,\pm}^{(1)} = \pm 3|e|a_0\tilde{E}_0.$$

A este fenómeno se lo conoce como *efecto Stark lineal*. Y los autoestados a orden cero asociados a estos niveles son:

$$|\phi_{2,\pm}^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2, 1, 0\rangle \mp |2, 0, 0\rangle).$$

siendo que $e < 0$. Este resultado nos permite asegurar que al prender un campo eléctrico débil, rápidamente se mezclarán los estados $2s$ y $2p$.

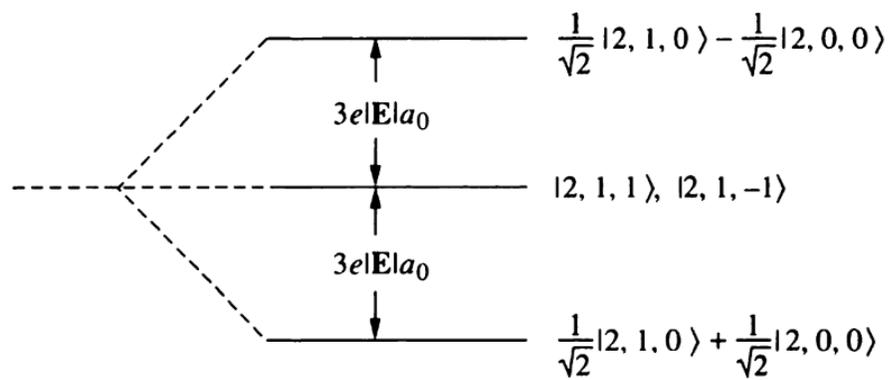


Figura 1.1: Esquema de los niveles de energía del primer nivel excitado bajo el efecto Stark lineal.