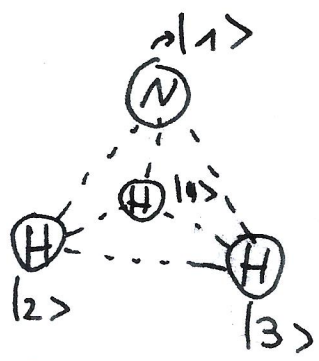


5) Molécula de amoníaco con hopping (saltos)

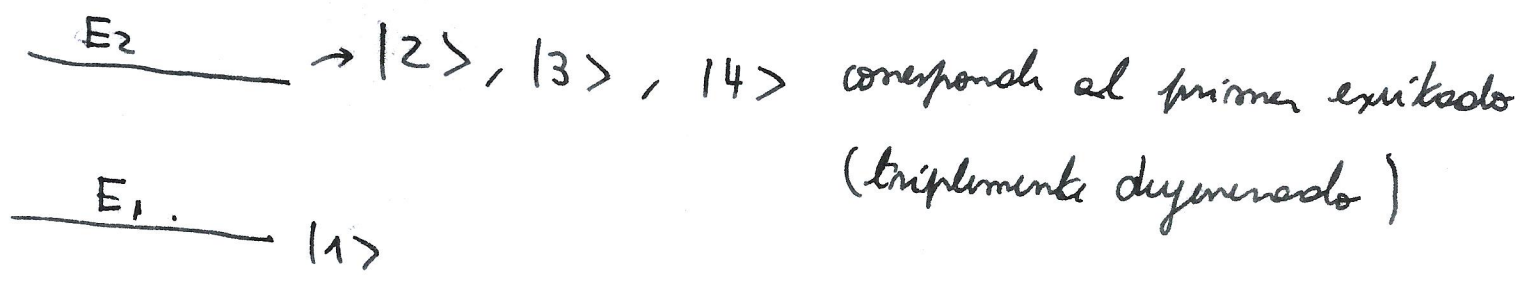


• Sin posibilidad de salto el e<sup>-</sup> está en |1>, |2>, |3> o |4> con energía E<sub>1</sub> para el N (|1>) o E<sub>2</sub> para el H (|2>, |3> o |4>)

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_2 \end{pmatrix}$$

Base:  $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, |4\rangle\}$

Si E<sub>1</sub> < E<sub>2</sub>, |1> corresponde al estado fundamental



• Si hubiera una pequeña posibilidad de salto, ¿cómo cambian los niveles?

$\hat{W}$  es tal que:

$$\begin{cases} W|1\rangle = a(|2\rangle + |4\rangle) \\ W|2\rangle = a(|1\rangle + 2|2\rangle - |3\rangle - |4\rangle) \\ W|3\rangle = a(-|2\rangle + 2|3\rangle - |4\rangle) \\ W|4\rangle = a(|1\rangle - |2\rangle - |3\rangle + 2|4\rangle) \end{cases}, \text{ o en}$$

forma matricial  $\Rightarrow \hat{W} = a \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 2 & -1 & -1 \\ 0 & -1 & 2 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 2 \end{pmatrix}$ , donde  $\hat{W}$  es pequeño (¿qué significa eso?)

Hamiltoniano completo:  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}$  lo tratamos como una perturbación

Ⓐ Estado fundamental: (Sim  $\hat{W}$ ) el mismo es no degenerado por lo que podemos aplicar la teoría de perturbaciones no degenerada

$$\begin{aligned}
 H_0 &\rightarrow \hat{W} = H_0 + \hat{W} \\
 E_1 &\rightarrow \tilde{E}_1 = E_1 + \langle 1 | \hat{W} | 1 \rangle + \sum_{m \neq 1} \frac{|\langle m | \hat{W} | 1 \rangle|^2}{E_1 - E_m} \\
 |1\rangle &\rightarrow \tilde{E}_1 = E_1 + \frac{\alpha^2}{E_1 - E_2} \left[ \underbrace{|\langle 2 | \hat{W} | 1 \rangle|^2}_{\alpha^2} + \underbrace{|\langle 4 | \hat{W} | 1 \rangle|^2}_{\alpha^2} \right] \\
 &\rightarrow \tilde{E}_1^{(2)} = E_1 - \frac{2\alpha^2}{E_2 - E_1}
 \end{aligned}$$

NOTACIÓN

$$|\psi_1^{(1)}\rangle = |\tilde{1}\rangle = |1\rangle + \sum_{m \neq 1} \frac{\langle m | \hat{W} | 1 \rangle}{E_1 - E_m} |m\rangle$$

$$|\psi_1^{(2)}\rangle = |1\rangle - \frac{\alpha}{E_2 - E_1} (|2\rangle + |4\rangle)$$

Para que la teoría de perturbaciones sea consistente:  $\left| \frac{\alpha}{E_2 - E_1} \right| \ll 1$

Ⓑ Niveles excitados: (Sim  $\hat{W}$ ) hay triple degeneración  $\rightarrow$  Aplicar TP de degenerada

Debe diagonalizar  $\hat{W}$  en el subespacio excitado, i.e.  $\hat{W}_{ex}$ .

¿Se rompe la degeneración?

$$\hat{W}_{ex} = \begin{pmatrix} 2 & -1 & -1 \\ -1 & 2 & -1 \\ -1 & -1 & -1 \end{pmatrix} \rightsquigarrow$$

AUTOVECTORES: Autavectores a orden uno

AUTOVALORES: Energía a orden 1

$$|\psi_2^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (|2\rangle + |3\rangle + |4\rangle) \text{ con autovalor } \lambda_2 = 0 = \tilde{E}_2^{(1)}$$

$$|\psi_3^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (-|2\rangle + |3\rangle) \text{ con autovalor } \lambda_3 = 3a = \tilde{E}_3^{(1)}$$

$$|\psi_4^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2\rangle - |4\rangle) \text{ con autovalor } \lambda_4 = 3a = \tilde{E}_4^{(1)}$$

||  
E<sub>3</sub>

La degeneración se rompe fundamentalmente: ~~seleccionar~~ dos niveles degenerados

