Aplicación: El oscilador anarmónico

Vamos a ver a continuación un ejemplo más práctico y se trata de un oscilador anarmónico, que no se puede resolver analíticamente. Vamos a considerar un oscilador armónico simple con una perturbación proporcional a $\hat{x}^3$.

Consideremos una partícula que está descrita mediante el siguiente hamiltoniano:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 + \alpha\hat{x}^3$$

donde α es una constante real. Al igual que en el caso anterior, podemos utilizar el método de perturbaciones para encontrar de forma aproximada los niveles de energía que componen el espectro del hamiltoniano. Dividimos el hamiltoniano en dos partes:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}$$

donde

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 \qquad \text{y} \qquad \hat{W} = \alpha\hat{x}^3$$

El espectro del hamiltoniano no perturbado, $\hat{H}_0$, es el del oscilador armónico simple:

$$E_n^0 = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

y los autovectores son $|\varphi_n^0\rangle = |\varphi_n\rangle$. Para calcular cómo influye la perturbación sobre el espectro completo de autovalores escogemos para ε_0 un valor genérico, que notaremos como ε_{0n} y lógicamente el autovector correspondiente a orden cero será $|0\rangle = |\varphi_n\rangle$. Para poder realizar los cálculos con sencillez vamos a escribir el término $\hat{W}$ en función de los operadores de creación y aniquilación, para lo cual conviene recordar las relaciones de conmutación del operador $N = a^\dagger a$ con los operadores a y $a^\dagger$:

$$[N, a] = -a \qquad \left[N, a^\dagger\right] = a^\dagger \qquad \left[a, a^\dagger\right] = 1$$

$$\begin{aligned}
\hat{W} &= \alpha\hat{x}^3 = \alpha\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{3/2}\left(a^\dagger + a\right)^3 = \alpha\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{3/2}\left(a^\dagger + a\right)\left(a^\dagger + a\right)\left(a^\dagger + a\right) = \\
&= \alpha\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{3/2}\left(a^{\dagger 2} + a^\dagger a + aa^\dagger + a^2\right)\left(a^\dagger + a\right) = \\
&= \alpha\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{3/2}\left(a^{\dagger 2} + N + N + 1 + a^2\right)\left(a^\dagger + a\right) = \\
&= \alpha\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{3/2}\left(a^{\dagger 2} + 2N + 1 + a^2\right)\left(a^\dagger + a\right) = \\
&= \alpha\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{3/2}\left(a^{\dagger 3} + 2Na^\dagger + a^\dagger + a^2a^\dagger + a^{\dagger 2}a + 2Na + a + a^3\right)
\end{aligned}$$

Por otro lado:

$$a^{\dagger 2}a = a^\dagger N = Na^\dagger - a^\dagger \qquad \text{y} \qquad a^2a^\dagger = a\left(N + 1\right) = Na + 2a$$

y queda:

$$
\begin{aligned}
\hat{W} &= \alpha\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{3/2}\left(a^{\dagger 3}+a^3+2Na^\dagger+a^\dagger+Na^\dagger-a^\dagger+Na+2a+2Na+a+a^3\right)= \\
&= \alpha\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{3/2}\left(a^{\dagger 3}+a^3+3Na^\dagger+3\left(N+1\right)a\right)
\end{aligned}
$$

Una vez encontrada esta expresión nos será mucho más fácil realizar todos los cálculos. Vamos a calcular en primer lugar la corrección de primer orden para la energía:

$$
\begin{aligned}
\varepsilon_{1n} &= \left\langle 0\left|\hat{W}\right|0\right\rangle = \left\langle\varphi_n\left|\hat{W}\right|\varphi_n\right\rangle = \\
&= \alpha\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{3/2}\left\langle\varphi_n\left|\left(a^{\dagger 3}+a^3+3Na^\dagger+3\left(N+1\right)a\right)\right|\varphi_n\right\rangle = 0
\end{aligned}
$$

Por lo tanto, la corrección de primer orden para la energía es nula. Vamos a calcular la corrección en primer orden para los autovectores:

$$
\left|1_n\right\rangle = {\sum}'_m \frac{\left\langle\varphi_m\left|\hat{W}\right|\varphi_n\right\rangle}{E_n^0-E_m^0}\left|\varphi_m\right\rangle
$$

Tenemos que calcular los elementos de matriz del operador $\hat{W}$:

$$
\begin{aligned}
\left\langle\varphi_m\left|\hat{W}\right|\varphi_n\right\rangle &= \alpha\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{3/2}\left\langle\varphi_m\left|\left(a^{\dagger 3}+a^3+3Na^\dagger+3\left(N+1\right)a\right)\right|\varphi_n\right\rangle = \\
&= \alpha\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{3/2}\Big(\sqrt{\left(n+1\right)\left(n+2\right)\left(n+3\right)}\delta_{m,n+3}+ \\
&\quad +\sqrt{n\left(n-1\right)\left(n-2\right)}\delta_{m,n-3}+3\left(n+1\right)^{3/2}\delta_{m,n+1}+3n^{3/2}\delta_{m,n-1}\Big)
\end{aligned}
$$

Introducimos este resultado en la expresión de $\left|1_n\right\rangle$, teniendo en cuenta que $E_n^0-E_m^0 = \hbar\omega\left(n-m\right)$:

$$
\begin{aligned}
\left|1_n\right\rangle &= {\sum}'_m \alpha\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{3/2}\frac{1}{\hbar\omega}\left(\frac{\sqrt{\left(n+1\right)\left(n+2\right)\left(n+3\right)}\delta_{m,n+3}\left|\varphi_m\right\rangle}{n-m}+\right. \\
&\quad \left.+\frac{\sqrt{n\left(n-1\right)\left(n-2\right)}\delta_{m,n-3}\left|\varphi_m\right\rangle}{n-m}+\frac{3\left(n+1\right)^{3/2}\delta_{m,n+1}\left|\varphi_m\right\rangle}{n-m}+\frac{3n^{3/2}\delta_{m,n-1}\left|\varphi_m\right\rangle}{n-m}\right) \\
&= \frac{\alpha}{\hbar\omega}\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{3/2}\left(-\frac{\sqrt{\left(n+1\right)\left(n+2\right)\left(n+3\right)}}{3}\left|\varphi_{n+3}\right\rangle+\frac{\sqrt{n\left(n-1\right)\left(n-2\right)}}{3}\left|\varphi_{n-3}\right\rangle-\right. \\
&\quad \left.-3\left(n+1\right)^{3/2}\left|\varphi_{n+1}\right\rangle+3n^{3/2}\left|\varphi_{n-1}\right\rangle\right)
\end{aligned}
$$

Por tanto, los autovectores del hamiltoniano $\hat{H}$ hasta primer orden viene dados por:

$$\begin{aligned}
|\psi_n\rangle &= |\varphi_n\rangle + \frac{\alpha}{\hbar\omega}\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{3/2}\left(-\frac{\sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)}}{3}\left|\varphi_{n+3}\right\rangle + \right.\\
&\left. +\frac{\sqrt{n(n-1)(n-2)}}{3}\left|\varphi_{n-3}\right\rangle - 3(n+1)^{3/2}\left|\varphi_{n+1}\right\rangle + 3n^{3/2}\left|\varphi_{n-1}\right\rangle\right)
\end{aligned}$$

Vamos a calcular a continuación la corrección en segundo orden de las energías que viene dada por:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{2n} &= \left\langle\varphi_n\left|\hat{W}\right|1_n\right\rangle = \\
&= \langle\varphi_n|\,\hat{W}\,\frac{\alpha}{\hbar\omega}\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{3/2}\left(-\frac{\sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)}}{3}\left|\varphi_{n+3}\right\rangle + \right.\\
&\left. +\frac{\sqrt{n(n-1)(n-2)}}{3}\left|\varphi_{n-3}\right\rangle - 3(n+1)^{3/2}\left|\varphi_{n+1}\right\rangle + 3n^{3/2}\left|\varphi_{n-1}\right\rangle\right)\\
&= \frac{\alpha}{\hbar\omega}\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{3/2}\alpha\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{3/2}\langle\varphi_n|\left(a^{\dagger 3} + a^3 + 3Na^{\dagger} + 3(N+1)a\right)\times\\
&\left(-\frac{\sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)}}{3}\left|\varphi_{n+3}\right\rangle + \frac{\sqrt{n(n-1)(n-2)}}{3}\left|\varphi_{n-3}\right\rangle - \right.\\
&\left. -3(n+1)^{3/2}\left|\varphi_{n+1}\right\rangle + 3n^{3/2}\left|\varphi_{n-1}\right\rangle\right)
\end{aligned}$$

Vamos a escribir los términos no nulos:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{2n} &= \frac{\alpha^2}{\hbar\omega}\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{3}\left(\frac{\sqrt{n(n-1)(n-2)}}{3}\left\langle\varphi_n\left|a^{\dagger 3}\right|\varphi_{n-3}\right\rangle - \right.\\
&-\frac{\sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)}}{3}\left\langle\varphi_n\left|a^{3}\right|\varphi_{n+3}\right\rangle + \\
&\left. +3n^{3/2}\left\langle\varphi_n\left|3Na^{\dagger}\right|\varphi_{n-1}\right\rangle - 3(n+1)^{3/2}\left\langle\varphi_n\left|3(N+1)a\right|\varphi_{n+1}\right\rangle\right)
\end{aligned}$$

Introduciendo los valores de los elementos de matriz queda:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{2n} &= \frac{\alpha^2\hbar^2}{8m^3\omega^4}\left(\frac{n(n-1)(n-2)}{3} - \frac{(n+1)(n+2)(n+3)}{3} + 9n^3 - 9(n+1)^3\right) = \\
&= -\frac{\alpha^2\hbar^2}{8m^3\omega^4}\left(30n^2 + 30n + 11\right) = -\frac{\alpha^2\hbar^2}{8m^3\omega^4}\left(30\left(n+\frac{1}{2}\right)^2 + \frac{7}{2}\right) = \\
&= -\frac{\alpha^2\hbar^2}{m^3\omega^4}\left(\frac{15}{4}\left(n+\frac{1}{2}\right)^2 + \frac{7}{16}\right)
\end{aligned}$$

Por tanto, el espectro de energías del hamiltoniano $\hat{H}$ hasta segundo orden viene dado por los valores:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{\alpha^2\hbar^2}{m^3\omega^4} \left(\frac{15}{4} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{7}{16} \right)$$

Según podemos ver en esta expresión, la corrección a la energía es siempre negativa, por lo tanto el término $\alpha\hat{x}^2$ produce un corrimiento hacia valores inferiores de todos los niveles de energía. Por otro lado, para el oscilador armónico simple teníamos que $E_n^0 - E_{n-1}^0 = \hbar\omega$ =constante, de modo que en las transiciones de un nivel a otro la frecuencia de la radiación emitida es siempre un múltiplo de ω. Sin embargo, de acuerdo con el resultado que hemos obtenido para el oscilador anarmónico tenemos:

$$\begin{aligned} E_n - E_{n-1} &= \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{\alpha^2\hbar^2}{m^3\omega^4} \left(\frac{15}{4} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{7}{16} \right) - \\ &\quad -\hbar\omega \left(n - 1 + \frac{1}{2} \right) + \frac{\alpha^2\hbar^2}{m^3\omega^4} \left(\frac{15}{4} \left(n - 1 + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{7}{16} \right) \\ &= \hbar\omega - \frac{\alpha^2\hbar^2}{m^3\omega^4} \frac{15}{2} n \end{aligned}$$

de modo que los niveles no son equidistantes entre sí y tendremos frecuencias que no serán múltiplos de ω en las transiciones entre distintos niveles. Esta es la razón por la que este oscilador se denomina anarmónico, ya que no tiene una única frecuencia.