Introducción.

En los dos últimos temas, así como en los temas 3 y 5, hemos analizado cómo se puede resolver el problema de autovalores del operador hamiltoniano de forma analítica para casos distintos. Sin embargo, los problemas que admiten una solución analítica son muy limitados. En un tema anterior vimos una forma de obtener soluciones aproximadas utilizando el método WKB. Este método tiene un inconveniente grande y es que sólo se puede aplicar al caso de problemas unidimensionales. El método se puede ampliar fácilmente para problemas tridimensionales con potenciales de simetría esférica, ya que la parte angular se conoce (que viene dada por los armónicos esféricos) y sólo hay que resolver la ecuación radial, que al fin y al cabo es un problema unidimensional. Sin embargo, para problemas tridimensionales con potenciales genéricos todavía no hemos visto ninguna forma de obtener una solución aproximada. En este tema vamos a ver dos métodos para encontrar las soluciones estacionarias de la ecuación de Schrödinger. El primero y más importante se conoce como la teoría de perturbaciones. En este método se utilizan las soluciones de un problema que se pueda resolver analíticamente para obtener soluciones aproximadas de un problema más complejo, siempre que el hamiltoniano se este problema más complejo se pueda escribir como el hamltoniano del problema sencillo más un término pequeño, que se pueda considerar como una perturbación del problema sencillo. El otro método que veremos se conoce como el método variacional.

Teoría de perturbaciones para estados estacionarios. Caso no degenerado.

Como se ha mencionado en la introducción, existen pocos problemas que se puedan resolver de forma analítica, de modo que conviene introducir métodos que permitan obtener soluciones aproximadas a problemas que no se puedan resolver analíticamente. Los métodos que vamos a ver a lo largo de este tema se utilizan para encontrar de forma aproximada los autovalores y autovectores del hamiltoniano para el caso de estados ligados.

Vamos a considerar que un sistema físico está descrito mediante el siguiente hamiltoniano:

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

de modo que podemos resolver el problema de autovalores de $\hat{H}_0$ pero no el de $\hat{H}$. Vamos a suponer que el espectro de $\hat{H}_0$ es discreto y no degenerado, compuesto por los autovalores E_i^0. Los autovectores correspondientes los notaremos por $|\varphi_i^0\rangle$. La idea es obtener los autovectores de $\hat{H}$ como los autovalores de $\hat{H}_0$ más términos adicionales debidos al término $\hat{W}$. Se dice que el término $\hat{W}$ es una perturbación del hamiltoniano $\hat{H}_0$ cuando los elementos de matriz de $\hat{W}$ son mucho menores que los de $\hat{H}_0$. En este caso, el espectro y los autovectores de $\hat{H}$ no serán muy distintos de los de $\hat{H}_0$. Por tanto, partiremos de que el espectro de $\hat{H}$ es aproximadamente igual al de $\hat{H}_0$ y calcularemos qué correcciones hay que incluir cuando consideramos el término $\hat{W}$. El método de perturbaciones nos permite calcular cómo se modifica cada uno de los autovalores de $\hat{H}_0$ al incluir el término $\hat{W}$. Es decir, que si lo único que queremos es ver cómo se modifica un autovalor concreto E_i^0 y su autovector correspondiente $|\varphi_i^0\rangle$ lo podemos hacer directamente. Además, podemos calcular la corrección a dicho autovalor con la precisión que queramos. En orden cero el autovalor de $\hat{H}$ coincide con el de $\hat{H}_0$ (E_i^0), en primer orden el autovalor de $\hat{H}$ será el de $\hat{H}_0$ más un factor de corrección que dependerá linealmente de $\hat{W}$, en segundo orden tendremos que incluir una nueva corrección que dependerá cuadráticamente del operador $\hat{W}$ y así sucesivamente hasta conseguir la precisión que deseemos.

Para resolver el problema de autovalores de $\hat{H}$ vamos a introducir un parámetro real arbitrario λ, de modo que trabajaremos con el siguiente hamiltoniano:

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

y posteriormente particularizaremos para el caso $\lambda = 1$. Queremos resolver el problema de autovalores de $\hat{H}$, es decir, la ecuación:

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}\right) |\psi\rangle = E\, |\psi\rangle$$

Vamos a desarrollar tanto el autovalor E como el autovector $|\psi\rangle$ en potencias de λ:

$$\begin{aligned} E &= \varepsilon_0 + \lambda\varepsilon_1 + \lambda^2\varepsilon_2 + \cdots \\ |\psi\rangle &= |0\rangle + \lambda\,|1\rangle + \lambda^2\,|2\rangle + \cdots \end{aligned}$$

A continuación introducimos estos desarrollos en la ecuación de autovalores de $\hat{H}$:

$$\begin{aligned} & \left(\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}\right) \left(|0\rangle + \lambda\,|1\rangle + \lambda^2\,|2\rangle + \lambda^3\,|3\rangle + \cdots\right) \\ = & \left(\varepsilon_0 + \lambda\varepsilon_1 + \lambda^2\varepsilon_2 + \lambda^3\varepsilon_3 + \cdots\right) \left(|0\rangle + \lambda\,|1\rangle + \lambda^2\,|2\rangle + \lambda^3\,|3\rangle + \cdots\right) \end{aligned}$$

Vamos a agrupar los términos en potencias de λ de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} & \left(\hat{H}_0 - \varepsilon_0\right) |0\rangle + \\ & +\lambda \left[\left(\hat{H}_0 - \varepsilon_0\right) |1\rangle + \left(\hat{W} - \varepsilon_1\right) |0\rangle\right] + \\ & +\lambda^2 \left[\left(\hat{H}_0 - \varepsilon_0\right) |2\rangle + \left(\hat{W} - \varepsilon_1\right) |1\rangle - \varepsilon_2\,|0\rangle\right] + \\ & +\lambda^3 \left[\left(\hat{H}_0 - \varepsilon_0\right) |3\rangle + \left(\hat{W} - \varepsilon_1\right) |2\rangle - \varepsilon_2\,|1\rangle - \varepsilon_3\,|0\rangle\right] + \cdots \\ +\cdots = {} & 0 \end{aligned}$$

Como λ en principio es un parámetro arbitrario, para que el desarrollo anterior sea cero para cualquier valor de λ, todos los términos deben ser nulos, de modo que encontramos la siguiente jerarquía de ecuaciones:

$$\begin{aligned} 0)\quad & \left(\hat{H}_0 - \varepsilon_0\right) |0\rangle = 0 \\ 1)\quad & \left(\hat{H}_0 - \varepsilon_0\right) |1\rangle + \left(\hat{W} - \varepsilon_1\right) |0\rangle = 0 \\ 2)\quad & \left(\hat{H}_0 - \varepsilon_0\right) |2\rangle + \left(\hat{W} - \varepsilon_1\right) |1\rangle - \varepsilon_2\,|0\rangle = 0 \\ 3)\quad & \left(\hat{H}_0 - \varepsilon_0\right) |3\rangle + \left(\hat{W} - \varepsilon_1\right) |2\rangle - \varepsilon_2\,|1\rangle - \varepsilon_3\,|0\rangle = 0 \\ \vdots\quad & \end{aligned}$$

Esta jerarquía de ecuaciones nos va a permitir encontrar sucesivamente las correcciones ε_n a los autovalores de $\hat{H}$ y las correcciones $|n\rangle$ a los autovalores. La ecuación de orden más bajo es el problema de autovalores de $\hat{H}_0$ de modo que ya conocemos sus soluciones, que están compuestas por los autovalores E_i^0 y por los vectores $|\varphi_i^0\rangle$. Para cada par de elementos E_i^0 y $|\varphi_i^0\rangle$ podemos encontrar las sucesivas correcciones ε_n y $|n\rangle$, siendo $\varepsilon_0 = E_i^0$ y $|0\rangle = |\varphi_i^0\rangle$. Podemos ver en primer lugar una propiedad de la jerarquía de ecuaciones, y es que si a los vectores $|n\rangle = \{|1\rangle, |2\rangle, \cdots\}$ le añadimos un vector proporcional al vector $|0\rangle$ volvemos a obtener vectores que verifican la misma jerarquía de ecuaciones. Es decir, que si el vector $|1\rangle$ verifica la ecuación 1), entonces el vector $|1'\rangle = |1\rangle + C|0\rangle$, siendo C una constante arbitraria, también la verifica. Lo podemos comprobar sustituyendo el vector $|1'\rangle$ en la ecuación 1) y teniendo en cuenta que de acuerdo con la primera ecuación $\left(\hat{H}_0 - \varepsilon_0\right)|0\rangle = 0$. Este hecho lo podemos utilizar para escoger los vectores $|n\rangle$ ortogonales al vector $|0\rangle$, de modo que siempre podemos anular los siguientes productos escalares:

$$\langle 0|1\rangle = \langle 0|2\rangle = \langle 0|3\rangle = \cdots = 0$$

Podemos verlo con el vector $|1\rangle$. Supongamos que resolvemos la ecuación 1) y que encontramos un vector $|1\rangle$ y resulta que no es ortogonal al vector $|0\rangle$. Pues bien, definimos $|1'\rangle = |1\rangle + C|0\rangle$, tal que $\langle 0|1'\rangle = 0$ y obtenemos que la constante C tiene que valer $-\langle 0|1'\rangle / \langle 0|0\rangle$. Como el vector $|1'\rangle$ también es solución de la ecuación 1) lo podemos llamar $|1\rangle$ y este vector es ortogonal al $|0\rangle$. Así podemos hacer con todos los vectores $|1\rangle$, $|2\rangle$, $|3\rangle$, ...

El imponer la condición anterior nos permite obtener fácilmente las correcciones ε_n del espectro. Si multiplicamos las sucesivas ecuaciones a la izquierda por el bra $\langle 0|$, teniendo en cuenta que $\langle 0|\left(\hat{H}_0 - \varepsilon_0\right) = 0$ queda:

$$\begin{array}{ll} 1) & \left\langle 0 \middle| \hat{W} \middle| 0 \right\rangle - \varepsilon_1 \langle 0|0\rangle = 0 \\ 2) & \left\langle 0 \middle| \hat{W} \middle| 1 \right\rangle - \varepsilon_2 \langle 0|0\rangle = 0 \\ 3) & \left\langle 0 \middle| \hat{W} \middle| 2 \right\rangle - \varepsilon_3 \langle 0|0\rangle = 0 \\ \vdots & \end{array}$$

Por tanto las distintas correcciones valen:

$$\varepsilon_n = \frac{\left\langle 0 \middle| \hat{W} \middle| n-1 \right\rangle}{\langle 0|0\rangle}$$

Si el vector $|0\rangle$ está normalizado queda:

$$\varepsilon_n = \left\langle 0 \middle| \hat{W} \middle| n-1 \right\rangle$$

Por tanto, para conocer la corrección enésima de un valor concreto del espectro de $\hat{H}_0$ necesitamos conocer la corrección de orden $n-1$ del autovector correspondiente. Por ejemplo, vamos a considerar las correcciones para un autovalor concreto E_i^0, de modo que $\varepsilon_0 = E_i^0$ y $|0\rangle = |\varphi_i^0\rangle$. La corrección hasta primer orden será:

$$E = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 = E_i^0 + \left\langle \varphi_i^0 \middle| \hat{W} \middle| \varphi_i^0 \right\rangle$$

(donde ya hemos particularizado para el caso $\lambda = 1$). Es decir, que la corrección en primer orden viene dada por los elementos de matriz diagonales de $\hat{W}$ en la base $\{|\varphi_i^0\rangle\}$. El elemento de matriz será realmente una corrección a la energía si

$$\left\langle \varphi_i^0 \middle| \hat{W} \middle| \varphi_i^0 \right\rangle \ll E_i^0$$

Si queremos obtener el valor de la energía E hasta el siguiente orden necesitamos calcular en primer lugar el vector $|1\rangle$ (para el valor concreto E_i^0 que estemos considerando). Vamos a ver cómo podemos calcular el vector $|1\rangle$. Desarrollamos este vector en la base $\{|\varphi_i^0\rangle\}$:

$$|1\rangle = \sum\nolimits_j' c_j \left|\varphi_j^0\right\rangle$$

donde la prima significa se sumaremos sobre j excluyendo el valor $j = i$, ya que el vector $|1\rangle$ es ortogonal al vector $|0\rangle = |\varphi_i^0\rangle$. Los coeficientes del desarrollo son los productos escalares $c_j = \left\langle \varphi_j^0 | 1 \right\rangle$. Si multiplicamos la segunda ecuación de la jerarquía (la ecuación 1)) a la izquierda por el bra $\left\langle \varphi_j^0 \right|$ $(j \neq i)$ queda:

$$\left\langle \varphi_j^0 \right| \left(\hat{H}_0 - \varepsilon_0\right) |1\rangle + \left\langle \varphi_j^0 \right| \left(\hat{W} - \varepsilon_1\right) |0\rangle = 0$$

Ahora bién, los vectores $\left\langle \varphi_j^0 \right|$ son autovectores de $\hat{H}_0$ de autovalor E_j^0, y además son perpendiculares $|0\rangle = \left|\varphi_j^0\right\rangle$ de modo que queda:

$$\left(E_j^0 - \varepsilon_0\right) \left\langle \varphi_j^0 | 1 \right\rangle + \left\langle \varphi_j^0 \middle| \hat{W} \middle| 0 \right\rangle = 0$$

o bien, teniendo en cuenta que $\varepsilon_0 = E_i^0$ y que $|0\rangle = |\varphi_i^0\rangle$:

$$\left(E_j^0 - E_i^0\right) \left\langle \varphi_j^0 | 1 \right\rangle + \left\langle \varphi_j^0 \middle| \hat{W} \middle| \varphi_i^0 \right\rangle = 0$$

Por tanto los coeficientes c_j del desarrollo valen:

$$c_j = \frac{\left\langle \varphi_j^0 \middle| \hat{W} \middle| \varphi_i^0 \right\rangle}{E_i^0 - E_j^0}$$

De modo que el vector $|1\rangle$ vale:

$$|1\rangle = \sum\nolimits_j' \frac{\left\langle \varphi_j^0 \middle| \hat{W} \middle| \varphi_i^0 \right\rangle}{E_i^0 - E_j^0} \left|\varphi_j^0\right\rangle$$

Es decir, que la solución del problema de autovalores del $\hat{H}$ hasta primer orden en teoría de perturbaciones viene dada por las ecuaciones:

$$\begin{aligned} E &= E_i^0 + \left\langle \varphi_i^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_i^0 \right\rangle \\ |\psi\rangle &= \left|\varphi_i^0\right\rangle + {\sum_j}' \frac{\left\langle \varphi_j^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_i^0 \right\rangle}{E_i^0 - E_j^0} \left|\varphi_j^0\right\rangle \end{aligned}$$

En muchos casos estas correcciones son suficientes para ver la influencia de la perturbación, que viene dada por el término $\hat{W}$ del hamiltoniano. Sin embargo, en algunas ocasiones (cuando se tiene que obtener un resultado preciso o bién cuando la corrección de primer orden es nula) conviene acudir a la corrección en segundo orden. Vamos por tanto a ver la corrección de segundo orden. Ya hemos visto que la corrección a los valores de la energía viene dada por la siguiente expresión:

$$\varepsilon_2 = \left\langle 0 \left| \hat{W} \right| 1 \right\rangle = \left\langle \varphi_i^0 \left| \hat{W} \right| 1 \right\rangle$$

Como ya conocemos el vector $|1\rangle$ lo podemos sustituir en esta expresión:

$$\begin{aligned} \varepsilon_2 &= \left\langle \varphi_i^0 \right| \hat{W} \left({\sum_j}' \frac{\left\langle \varphi_j^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_i^0 \right\rangle}{E_i^0 - E_j^0} \left|\varphi_j^0\right\rangle \right) = \\ &= {\sum_j}' \frac{\left\langle \varphi_j^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_i^0 \right\rangle}{E_i^0 - E_j^0} \left\langle \varphi_i^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_j^0 \right\rangle = {\sum_j}' \frac{\left\langle \varphi_i^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_j^0 \right\rangle \left\langle \varphi_j^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_i^0 \right\rangle}{E_i^0 - E_j^0} = \\ &= {\sum_j}' \frac{\left| \left\langle \varphi_j^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_i^0 \right\rangle \right|^2}{E_i^0 - E_j^0} \end{aligned}$$

Vamos a calcular a continuación la corrección a los autovectores, es decir, el vector $|2\rangle$. Tal como hicimos en el caso anterior desarrollamos este vector en la base $\left\{ \left|\varphi_j^0\right\rangle \right\}$:

$$|2\rangle = {\sum_j}' c_j \left|\varphi_j^0\right\rangle$$

donde en el sumatorio excluimos el término $j = i$ y donde $c_j = \left\langle \varphi_j^0 | 2 \right\rangle$. Para encontrar los coeficientes del desarrollo multiplicamos la ecuación de segundo orden (encuación 2)) por la izquierda por el bra $\left\langle \varphi_j^0 \right|$ (con $j \neq i$):

$$\left\langle \varphi_j^0 \right| \left(\hat{H}_0 - \varepsilon_0 \right) |2\rangle + \left\langle \varphi_j^0 \right| \left(\hat{W} - \varepsilon_1 \right) |1\rangle - \varepsilon_2 \left\langle \varphi_j^0 | 0 \right\rangle = 0$$

Teniendo que cuenta que $\left\langle \varphi_j^0 \right| \left(\hat{H}_0 - \varepsilon_0 \right) = \left\langle \varphi_j^0 \right| \left(E_j^0 - E_i^0 \right)$ y que $\left\langle \varphi_j^0 | 0 \right\rangle = \left\langle \varphi_j^0 | \varphi_i^0 \right\rangle = 0$ queda:

$$\left(E_j^0 - E_i^0 \right) \left\langle \varphi_j^0 | 2 \right\rangle + \left\langle \varphi_j^0 \left| \hat{W} \right| 1 \right\rangle - \varepsilon_1 \left\langle \varphi_j^0 | 1 \right\rangle = 0$$

por tanto:

$$\left\langle \varphi_j^0 | 2 \right\rangle = \frac{\left\langle \varphi_j^0 \left| \hat{W} \right| 1 \right\rangle}{E_i^0 - E_j^0} - \frac{\varepsilon_1 \left\langle \varphi_j^0 | 1 \right\rangle}{E_i^0 - E_j^0}$$

Por otro lado:

$$|1\rangle = \sum\nolimits_k' \frac{\left\langle \varphi_k^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_i^0 \right\rangle}{E_i^0 - E_k^0} \left| \varphi_k^0 \right\rangle \quad \text{y} \quad \varepsilon_1 = \left\langle \varphi_i^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_i^0 \right\rangle$$

de modo que:

$$\left\langle \varphi_j^0 | 2 \right\rangle = \sum\nolimits_k' \frac{\left\langle \varphi_k^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_i^0 \right\rangle \left\langle \varphi_j^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_k^0 \right\rangle}{\left(E_i^0 - E_j^0\right)\left(E_i^0 - E_k^0\right)} - \frac{\left\langle \varphi_i^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_i^0 \right\rangle \left\langle \varphi_j^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_i^0 \right\rangle}{\left(E_i^0 - E_j^0\right)^2}$$

Por tanto, el vector $|2\rangle$ viene dado por el siguiente desarrollo:

$$|2\rangle = \sum\nolimits_{j,k}' \frac{\left\langle \varphi_k^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_i^0 \right\rangle \left\langle \varphi_j^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_k^0 \right\rangle}{\left(E_i^0 - E_j^0\right)\left(E_i^0 - E_k^0\right)} \left| \varphi_j^0 \right\rangle - \sum\nolimits_j' \frac{\left\langle \varphi_i^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_i^0 \right\rangle \left\langle \varphi_j^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_i^0 \right\rangle}{\left(E_i^0 - E_j^0\right)^2} \left| \varphi_j^0 \right\rangle$$

Por último, los autovalores y autovectores de $\hat{H}$ hasta el segundo orden vienen dados por las siguientes expresiones:

$$E = E_i^0 + \left\langle \varphi_i^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_i^0 \right\rangle + \sum\nolimits_j' \frac{\left| \left\langle \varphi_j^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_i^0 \right\rangle \right|^2}{E_i^0 - E_j^0}$$

$$\begin{aligned} |\psi\rangle \quad &= \quad \left| \varphi_i^0 \right\rangle + \sum\nolimits_j' \frac{\left\langle \varphi_j^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_i^0 \right\rangle}{E_i^0 - E_j^0} \left(1 - \frac{\left\langle \varphi_i^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_i^0 \right\rangle}{E_i^0 - E_j^0} \right) \left| \varphi_j^0 \right\rangle + \\ &+ \sum\nolimits_{j,k}' \frac{\left\langle \varphi_k^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_i^0 \right\rangle \left\langle \varphi_j^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_k^0 \right\rangle}{\left(E_i^0 - E_j^0\right)\left(E_i^0 - E_k^0\right)} \left| \varphi_j^0 \right\rangle \end{aligned}$$

En raras ocasiones se utilizan términos de orden superior, de modo que ya no calcularemos más términos. Sin embargo, la técnica utilizada es la misma que para los órdenes anteriores. En un apartado posterior veremos alguna aplicación del método que hemos desarrollado. Por último, este método se puede aplicar también para el caso en que el espectro de $\hat{H}_0$ sea degenerado si lo que queremos es calcular las correcciones de un autovalor E_i^0 no degenerado (es decir, que el autovalor para el cual queremos calcular la corrección tiene que ser no degenerado, aunque el resto del espectro de $\hat{H}_0$ sea degenerado). En este caso vamos a notar por E_i^0 a los autovalores de $\hat{H}_0$ y por $\left| \varphi_{i,l}^0 \right\rangle$ a los autovectores correspondientes, donde $l = 1, \cdots, g_i$, y donde g_i es el grado de degeneración de cada autovalor E_i^0. En este caso, si el autovalor E_i^0 es no degenerado, el autovalor y autovector de $\hat{H}$ y hasta segundo orden vienen dados por las siguientes ecuaciones:

$$E = E_i^0 + \left\langle \varphi_i^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_i^0 \right\rangle + \sum\nolimits_j' \sum_{l=1}^{g_j} \frac{\left| \left\langle \varphi_{j,l}^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_{i,l}^0 \right\rangle \right|^2}{E_i^0 - E_j^0}$$

$$
\begin{aligned}
|\psi\rangle \;\; &= \;\; \left|\varphi_i^0\right\rangle + {\sum}'_j \sum_{l=1}^{g_j} \frac{\left\langle \varphi_{j,l}^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_i^0 \right\rangle}{E_i^0 - E_j^0} \left(1 - \frac{\left\langle \varphi_i^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_i^0 \right\rangle}{E_i^0 - E_j^0} \right) \left|\varphi_{j,l}^0\right\rangle + \\
&+ {\sum}'_{j,k} \sum_{l=1}^{g_j} \sum_{m=1}^{g_k} \frac{\left\langle \varphi_{k,m}^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_i^0 \right\rangle \left\langle \varphi_{j,l}^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_{k,m}^0 \right\rangle}{\left(E_i^0 - E_j^0\right)\left(E_i^0 - E_k^0\right)} \left|\varphi_{j,l}^0\right\rangle
\end{aligned}
$$