Teoría de perturbaciones para estados estacionarios degenerados.

En este apartado vamos a ver cómo podemos aplicar el método de perturbaciones para obtener las correcciones en el caso de un autovalor de $\hat{H}_0$ degenerado. 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. Para comenzar a tratar este problema vamos a considerar el caso más sencillo, que consiste en que el autovalor E_i^0, del cual queremos calcular las correcciones, tiene un grado de degeneración igual a 2. Los autovectores de $\hat{H}_0$ con autovalor E_i^0 serán por tanto $\left|\varphi_{i,1}^0\right\rangle$ y $\left|\varphi_{i,2}^0\right\rangle$. Consideramos de nuevo el hamiltoniano perturbado

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

Vamos a considerar que el vector $|\psi\rangle$ es un autovector de $\hat{H}$ de autovalor E, de modo que en el límite $\lambda \to 0$ el valor de E tiende a E_i^0. Es evidente que el vector $|\psi\rangle$ en el límite $\lambda \to 0$ tenderá a una combinación lineal de los vectores $\left|\varphi_{i,1}^0\right\rangle$ y $\left|\varphi_{i,2}^0\right\rangle$. Por tanto el vector en orden cero $|0\rangle$ del desarrollo de $|\psi\rangle$ en potencias de λ no será ninguno de los vectores $\left|\varphi_{i,1}^0\right\rangle$ y $\left|\varphi_{i,2}^0\right\rangle$ sino una combinación lineal de estos vectores. Vamos a notar por a_1 y a_2 a los coeficientes de la combinación lineal, de modo que:

$$|0\rangle = a_1 \left|\varphi_{i,1}^0\right\rangle + a_2 \left|\varphi_{i,2}^0\right\rangle$$

Podemos desarrollar el vector $|\psi\rangle$ y el autovalor E en potencias de λ como en el caso anterior de la forma:

$$\begin{aligned} E &= \varepsilon_0 + \lambda\varepsilon_1 + \lambda^2\varepsilon_2 + \cdots = E_i^0 + \lambda\varepsilon_1 + \lambda^2\varepsilon_2 + \cdots \\ |\psi\rangle &= |0\rangle + \lambda|1\rangle + \lambda^2|2\rangle + \cdots = a_1\left|\varphi_{i,1}^0\right\rangle + a_2\left|\varphi_{i,2}^0\right\rangle + \lambda|1\rangle + \lambda^2|2\rangle + \cdots \end{aligned}$$

Si introducimos estos desarrollos en la ecuación de autovalores de $\hat{H}$ obtenemos de nuevo la siguiente jerarquía de ecuaciones:

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

O bien, si tenemos encuenta que queremos calcular las correcciones del autovalor E_i^0 de $\hat{H}_0$:

$$
\begin{array}{ll}
0) & \left(\hat{H}_0 - E_i^0\right)\left(a_1\left|\varphi_{i,1}^0\right\rangle + a_2\left|\varphi_{i,2}^0\right\rangle\right) = 0 \\
1) & \left(\hat{H}_0 - E_i^0\right)|1\rangle + \left(\hat{W} - \varepsilon_1\right)\left(a_1\left|\varphi_{i,1}^0\right\rangle + a_2\left|\varphi_{i,2}^0\right\rangle\right) = 0 \\
2) & \left(\hat{H}_0 - E_i^0\right)|2\rangle + \left(\hat{W} - \varepsilon_1\right)|1\rangle - \varepsilon_2\left(a_1\left|\varphi_{i,1}^0\right\rangle + a_2\left|\varphi_{i,2}^0\right\rangle\right) = 0 \\
3) & \left(\hat{H}_0 - E_i^0\right)|3\rangle + \left(\hat{W} - \varepsilon_1\right)|2\rangle - \varepsilon_2|1\rangle - \varepsilon_3\left(a_1\left|\varphi_{i,1}^0\right\rangle + a_2\left|\varphi_{i,2}^0\right\rangle\right) = 0 \\
\vdots &
\end{array}
$$

Es evidente que la ecuación de orden cero se verifica directamente, ya que previemente hemos impuesto la condición $\hat{H}_0|0\rangle = E_i^0|0\rangle$ al escribir el vector $|0\rangle$ como una combinación lineal de los vectores $\left|\varphi_{i,1}^0\right\rangle$ y $\left|\varphi_{i,2}^0\right\rangle$. Vamos a proyectar la ecuación de primer orden sobre los bras $\left\langle\varphi_{i,1}^0\right|$ y $\left\langle\varphi_{i,2}^0\right|$, de modo que obtenemos las siguientes dos ecuaciones:

$$
\begin{array}{rcl}
a_1\left\langle\varphi_{i,1}^0\left|\hat{W}\right|\varphi_{i,1}^0\right\rangle + a_2\left\langle\varphi_{i,1}^0\left|\hat{W}\right|\varphi_{i,2}^0\right\rangle & = & a_1\varepsilon_1 \\
a_1\left\langle\varphi_{i,2}^0\left|\hat{W}\right|\varphi_{i,1}^0\right\rangle + a_2\left\langle\varphi_{i,2}^0\left|\hat{W}\right|\varphi_{i,2}^0\right\rangle & = & a_2\varepsilon_1
\end{array}
$$

o bien en forma matricial:

$$
\left(\begin{array}{cc}
\left\langle\varphi_{i,1}^0\left|\hat{W}\right|\varphi_{i,1}^0\right\rangle & \left\langle\varphi_{i,1}^0\left|\hat{W}\right|\varphi_{i,2}^0\right\rangle \\
\left\langle\varphi_{i,2}^0\left|\hat{W}\right|\varphi_{i,1}^0\right\rangle & \left\langle\varphi_{i,2}^0\left|\hat{W}\right|\varphi_{i,2}^0\right\rangle
\end{array}\right)\left(\begin{array}{c} a_1 \\ a_2 \end{array}\right) = \varepsilon_1\left(\begin{array}{c} a_1 \\ a_2 \end{array}\right)
$$

Esta ecuación es una ecuación de autovalores para el operador $\hat{W}$ en el subespacio formado por los vectores $\left|\varphi_{i,1}^0\right\rangle$ y $\left|\varphi_{i,2}^0\right\rangle$. Si notamos los elementos de matriz por $W_{pq} = \left\langle\varphi_{i,p}^0\left|\hat{W}\right|\varphi_{i,q}^0\right\rangle$ la ecuación anterior queda:

$$
\left(\begin{array}{cc} W_{11} & W_{12} \\ W_{22} & W_{22} \end{array}\right)\left(\begin{array}{c} a_1 \\ a_2 \end{array}\right) = \varepsilon_1\left(\begin{array}{c} a_1 \\ a_2 \end{array}\right)
$$

La ecuación característica es:

$$
\left|\begin{array}{ll} W_{11} - \varepsilon_1 & W_{12} \\ W_{21} & W_{22} - \varepsilon_1 \end{array}\right| = \varepsilon_1^2 - \left(W_{11} + W_{22}\right)\varepsilon_1 + W_{11}W_{22} - W_{12}W_{21} = 0
$$

Por tanto, los posibles valores de ε_1 son:

$$
\varepsilon_1 = \frac{W_{11} + W_{22}}{2} \pm \frac{\sqrt{\left(W_{11} - W_{22}\right)^2 + 4W_{12}W_{21}}}{2}
$$

Si los dos valores obtenidos para ε_1 son distintos la degeneración desaparece (se rompe) al incluir el término $\hat{W}$. En el caso en que $W_{11} = W_{22}$ y $W_{12} = W_{21} = 0$ los dos valores son iguales y sigue existiendo degeneración en primer orden. Esto no quiere decir que el autovalor E de $\hat{H}$ sea degenerado, ya que la degeneración puede desaparecer en segundo orden. Hasta el momento hemos obtenido ya la corrección de primer orden para el autovalor

E_i^0. Es decir, que hasta primer orden el autovalor E de $\hat{H}$ (correspondiente al autovalor E_i^0 de $\hat{H}_0$) vale:

$$E = E_i^0 + \frac{W_{11} + W_{22}}{2} \pm \frac{\sqrt{\left(W_{11} - W_{22}\right)^2 + 4W_{12}W_{21}}}{2}$$

Por otro lado, si ha desaparecido la degeneración en primer orden podemos calcular los coeficientes a_1 y a_2, que nos dan el vector $|\psi\rangle$ hasta orden cero y valen:

$$\begin{cases} a_1 = \frac{2W_2}{4W_2^2 + \left(W_2 - W_1 + \sqrt{(W_{11}-W_{22})^2 + 4W_{12}W_{21}}\right)^2} \\ a_2 = \frac{W_2 - W_1 + \sqrt{(W_{11}-W_{22})^2 + 4W_{12}W_{21}}}{4W_2^2 + \left(W_2 - W_1 + \sqrt{(W_{11}-W_{22})^2 + 4W_{12}W_{21}}\right)^2} \end{cases} \quad \text{para } \varepsilon_1 = \frac{W_{11}+W_{22}}{2} + \frac{\sqrt{(W_{11}-W_{22})^2 + 4W_{12}W_{21}}}{2}$$

$$\begin{cases} a_1 = \frac{2W_2}{4W_2^2 + \left(W_2 - W_1 - \sqrt{(W_{11}-W_{22})^2 + 4W_{12}W_{21}}\right)^2} \\ a_2 = \frac{W_2 - W_1 - \sqrt{(W_{11}-W_{22})^2 + 4W_{12}W_{21}}}{4W_2^2 + \left(W_2 - W_1 - \sqrt{(W_{11}-W_{22})^2 + 4W_{12}W_{21}}\right)^2} \end{cases} \quad \text{para } \varepsilon_1 = \frac{W_{11}+W_{22}}{2} - \frac{\sqrt{(W_{11}-W_{22})^2 + 4W_{12}W_{21}}}{2}$$

Podemos calcular también cuanto vale el autovector $|\psi\rangle$ hasta primer orden, lo único que hay que hacer es desarrollar el vector $|1\rangle$ en la base $\left\{\left|\varphi_{j,l}^0\right\rangle\right\}$ y los coeficientes del desarrollo se obtienen proyectando la ecuación de primer orden sobre los bras $\left\langle\varphi_{j,l}^0\right|$ para $j \neq i$ (al igual que hicimos en el caso no degenerado). El autovector $|\psi\rangle$ hasta primer orden vale:

$$|\psi\rangle = a_1 \left|\varphi_{i,1}^0\right\rangle + a_2 \left|\varphi_{i,2}^0\right\rangle + a_1 \sum_j{}' \sum_{l=1}^{g_j} \frac{\left\langle \varphi_{j,l}^0 \middle| \hat{W} \middle| \varphi_{i,1}^0 \right\rangle}{E_i^0 - E_j^0} \left|\varphi_{j,l}^0\right\rangle + a_2 \sum_j{}' \sum_{l=1}^{g_j} \frac{\left\langle \varphi_{j,l}^0 \middle| \hat{W} \middle| \varphi_{i,2}^0 \right\rangle}{E_i^0 - E_j^0} \left|\varphi_{j,l}^0\right\rangle$$

El resto de las correcciones (segundo orden etcétera) se calculan de forma similar al caso no degenerado.

Por otro lado, si la degeneración en primer orden no queda rota no se pueden calcular los coeficientes a_1 y a_2, de modo que hay que ir al segundo orden para ver si se rompe la degeneración. Si tenemos en cuenta que:

$$|1\rangle = a_1 \sum_j{}' \sum_{l=1}^{g_j} \frac{\left\langle \varphi_{j,l}^0 \middle| \hat{W} \middle| \varphi_{i,1}^0 \right\rangle}{E_i^0 - E_j^0} \left|\varphi_{j,l}^0\right\rangle + a_2 \sum_j{}' \sum_{l=1}^{g_j} \frac{\left\langle \varphi_{j,l}^0 \middle| \hat{W} \middle| \varphi_{i,2}^0 \right\rangle}{E_i^0 - E_j^0} \left|\varphi_{j,l}^0\right\rangle$$

(aunque no conozcamos todavía en este caso los valores de a_1 y a_2) si proyectamos la ecuación de segundo orden sobre los bras $\left\langle\varphi_{i,1}^0\right|$ y $\left\langle\varphi_{i,2}^0\right|$ obtenemos las siguientes dos ecuaciones:

$$\begin{aligned} \left\langle \varphi_{i,1}^0 \middle| \hat{W} \middle| 1 \right\rangle &= a_1 \varepsilon_2 \\ \left\langle \varphi_{i,2}^0 \middle| \hat{W} \middle| 1 \right\rangle &= a_2 \varepsilon_2 \end{aligned}$$

o bien introduciendo la expresión para $|1\rangle$:

$$
\begin{aligned}
a_1 {\sum_j}' \sum_{l=1}^{g_j} \frac{\left|\left\langle \varphi_{j,l}^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_{i,1}^0 \right\rangle\right|^2}{E_i^0 - E_j^0} + a_2 {\sum_j}' \sum_{l=1}^{g_j} \frac{\left\langle \varphi_{i,1}^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_{j,l}^0 \right\rangle \left\langle \varphi_{j,l}^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_{i,2}^0 \right\rangle}{E_i^0 - E_j^0} &= a_1 \varepsilon_2 \\
a_1 {\sum_j}' \sum_{l=1}^{g_j} \frac{\left\langle \varphi_{i,2}^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_{j,l}^0 \right\rangle \left\langle \varphi_{j,l}^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_{i,1}^0 \right\rangle}{E_i^0 - E_j^0} + a_1 {\sum_j}' \sum_{l=1}^{g_j} \frac{\left|\left\langle \varphi_{j,l}^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_{i,2}^0 \right\rangle\right|^2}{E_i^0 - E_j^0} &= a_2 \varepsilon_2
\end{aligned}
$$

y en forma matricial:

$$
\begin{pmatrix} \omega_{11} & \omega_{12} \\ \omega_{21} & \omega_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \varepsilon_2 \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}
$$

donde:

$$
\omega_{pq} = {\sum_j}' \sum_{l=1}^{g_j} \frac{\left\langle \varphi_{i,p}^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_{j,l}^0 \right\rangle \left\langle \varphi_{j,l}^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_{i,q}^0 \right\rangle}{E_i^0 - E_j^0}
$$

Por tanto, obtenemos de nuevo una ecuación de autovalores donde los valores propios son las correcciones de segundo orden. Los posibles valores de ε_2 son:

$$
\varepsilon_2 = \frac{\omega_{11} + \omega_{22}}{2} \pm \frac{\sqrt{(\omega_{11} - \omega_{22})^2 + 4\omega_{12}\omega_{21}}}{2}
$$

Como estamos considerando el caso en que la degeneración no se rompe en primer orden la corrección de primer orden vale $\varepsilon_1 = W_{11} = \left\langle \varphi_{i,1}^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_{i,1}^0 \right\rangle$ (ya que $W_{11} = W_{22}$ y $W_{12} = W_{21} = 0$), de modo que la corrección hasta segundo orden viene dada por:

$$
E = E_i^0 + \left\langle \varphi_{i,1}^0 \left| \hat{W} \right| \varphi_{i,1}^0 \right\rangle + \frac{\omega_{11} + \omega_{22}}{2} \pm \frac{\sqrt{(\omega_{11} - \omega_{22})^2 + 4\omega_{12}\omega_{21}}}{2}
$$

Si los dos posibles valores de ε_2 son distintos la degeneración ha quedado rota en segundo orden y podemos calcular los coeficientes a_1 y a_2, que nos dan el vector $|\psi\rangle$ en orden cero, que vendrán dados por:

$$
\left\{ \begin{aligned} a_1 &= \frac{2\omega_2}{4\omega_2^2 + \left(\omega_2 - \omega_1 + \sqrt{(\omega_{11}-\omega_{22})^2 + 4\omega_{12}\omega_{21}}\right)^2} \\ a_2 &= \frac{\omega_2 - \omega_1 + \sqrt{(\omega_{11}-\omega_{22})^2 + 4\omega_{12}\omega_{21}}}{4\omega_2^2 + \left(\omega_2 - \omega_1 + \sqrt{(\omega_{11}-\omega_{22})^2 + 4\omega_{12}\omega_{21}}\right)^2} \end{aligned} \right. \qquad \text{para } \varepsilon_2 = \frac{\omega_{11}+\omega_{22}}{2} + \frac{\sqrt{(\omega_{11}-\omega_{22})^2 + 4\omega_{12}\omega_{21}}}{2}
$$

$$
\left\{ \begin{aligned} a_1 &= \frac{2\omega_2}{4\omega_2^2 + \left(\omega_2 - \omega_1 - \sqrt{(\omega_{11}-\omega_{22})^2 + 4\omega_{12}\omega_{21}}\right)^2} \\ a_2 &= \frac{\omega_2 - \omega_1 - \sqrt{(\omega_{11}-\omega_{22})^2 + 4\omega_{12}\omega_{21}}}{4\omega_2^2 + \left(\omega_2 - \omega_1 - \sqrt{(\omega_{11}-\omega_{22})^2 + 4\omega_{12}\omega_{21}}\right)^2} \end{aligned} \right. \qquad \text{para } \varepsilon_2 = \frac{\omega_{11}+\omega_{22}}{2} - \frac{\sqrt{(\omega_{11}-\omega_{22})^2 + 4\omega_{12}\omega_{21}}}{2}
$$

Una vez obtenidos los coeficientes a_1 y a_2, podemos calcular ya el autovector $|\psi\rangle$ hasta primer orden, que viene dado por la expresión que vimos anteriormente.

Aunque puede parecer muy compleja la teoría perturbaciones para el caso degenerado (hay que tener en cuenta que hasta el momento sólo hemos tratado el caso más sencillo en el que el nivel que estamos considerando tiene grado de degeneración 2), en realidad cuando se trata un caso concreto los cálculos pueden ser enrevesados pero la técnica no.

Vamos por último a introducir brevemente el caso en que el grado de deneneración del valor E_i^0 toma un valor genérico g_i. En este caso tenemos g_i vectores $\left|\varphi_{i,l}^0\right\rangle$ $(l = 1, \cdots, g_i)$ y el autovector $|\psi\rangle$ que corresponde al autovalor E_i^0 de $\hat{H}_0$ en orden cero será una combinación lineal de los vectores $\left|\varphi_{i,l}^0\right\rangle$. Es decir:

$$|0\rangle = \sum_{l=1}^{g_i} a_l \left|\varphi_{i,l}^0\right\rangle$$

Si introducimos esta expresión en la ecuación de primer orden queda:

$$\left(\hat{W} - \varepsilon_1\right) \sum_{l=1}^{g_i} a_l \left|\varphi_{i,l}^0\right\rangle = 0$$

Si proyectamos sobre el bra $\left\langle\varphi_{i,m}^0\right|$ obtenemos las siguientes g_i ecuaciones:

$$\sum_{l=1}^{g_i} a_l \left\langle\varphi_{i,m}^0\left|\hat{W}\right|\varphi_{i,l}^0\right\rangle = a_m \varepsilon_1$$

Esta es una ecuación de autovalores de $\hat{W}$ restringida al subespacio $\left\{\left|\varphi_{i,l}^0\right\rangle\right\}$, donde los autovectores son las correcciones de primer orden. La técnica utilizada para obtener las sucesivas correcciones es similar a la del caso de degeneración 2. En el siguiente apartado vamos a ver cómo se aplica la teoría de perturbaciones en casos concretos.