

# 1 Metodos aproximados

Exceptuando unos pocos casos, la gran mayoría de los problemas de la mecánica cuántica no tienen solución exacta. Introduciremos en este capítulo los métodos matemáticos más importantes utilizados para resolver problemas en forma aproximada, para el caso de los estados estacionarios de la teoría. Estudiaremos en particular la teoría de perturbaciones para estados no degenerados y para estados degenerados, el método variacional y la aproximación WKB o aproximación semiclásica de Wentzel, Kramers y Brillouin.

Se trata de resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) + \hat{V}(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (1.1)$$

de la cual no podemos hallar una solución exacta debido a la forma particular que toma el operador  $\hat{V}(\vec{r})$  de la energía potencial.

## 1.1 Trigesimo primera Lección

Desarrollaremos en esta lección la teoría de perturbaciones independiente del tiempo, para los estados estacionarios no degenerados.

### 1.1.1 Formulación de Rayleigh-Schrödinger

Empecemos por suponer que tenemos un sistema físico estacionario cuyo vector de estado (función de onda)  $|\psi\rangle$ , solución al problema de autovalores del Hamiltoniano  $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$  no podemos conocer de

manera exacta. Sin embargo, el Hamiltoniano de este sistema  $\hat{H}$  es ligeramente diferente de un Hamiltoniano  $\hat{H}^0$ , del cual si tenemos la solución exacta al problema de autovalores:  $\hat{H}^0|\psi_l^0\rangle = E_l^0|\psi_l^0\rangle$ ,  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ ; es decir, el espectro de autovalores  $E_l^0$  y de autovectores  $|\psi_l^0\rangle$  es perfectamente conocido.

Hagamos ahora

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}^1, \quad (1.2)$$

donde  $\hat{H}^1$  es conocido como la perturbación, e intentemos obtener una relación entre las funciones propias del sistema perturbado y las del sistema sin perturbar. Haciendo uso de (1.2), busquemos soluciones aproximadas a la ecuación de autovalores

$$\hat{H}|\psi\rangle = (\hat{H}^0 + \hat{H}^1)|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad (1.3)$$

que tengan como base las soluciones  $|\psi^0\rangle$  y  $E^0$  del problema no perturbado.

Empecemos por estudiar el caso de los autovalores del espectro  $E^0$  que no sean degenerados. Como el conjunto de autovectores de  $\hat{H}^0$  es completo, podemos escribir en principio, cualquier vector del espacio de representaciones como una combinación lineal de dichos autovectores; es decir

$$|\psi\rangle = \sum_l c_l |\psi_l^0\rangle. \quad (1.4)$$

Nótese que la expansión anterior tiene implícita la suposición que la perturbación  $\hat{H}^1$  es tal que no me cambia sustancialmente el espacio de representaciones utilizado para describir el problema físico.

Substituyendo ahora (1.4) en la ecuación (1.3) tenemos

$$\sum_l c_l (E_l^0 + \hat{H}^1)|\psi_l^0\rangle = \sum_l c_l E |\psi_l^0\rangle, \quad (1.5)$$

multiplicando esta última expresión por  $\langle\psi_k^0|$  y utilizando la propiedad  $\langle\psi_k^0|\psi_l^0\rangle = \int d\xi \psi_k^{0*}(\xi)\psi_l^0(\xi) = \delta_{kl}$ , obtenemos la ecuación

$$(E - E_k^0)c_k = \sum_l H_{kl}^1 c_l, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (1.6)$$

donde se ha hecho uso de la definición del elemento matricial  $H_{kl}^1$  el cual está dado por

$$H_{kl}^1 = \langle \psi_k^0 | \hat{H}^1 | \psi_l^0 \rangle = \int d\xi \psi_k^{0*}(\xi) \hat{H}^1 \psi_l^0(\xi).$$

Vamos ahora a buscar los coeficientes de la expansión del vector de estado  $c_k$  y los autovalores de la energía  $E$  en la forma de series

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + E^{(3)} + \dots \quad (1.7)$$

$$c_k = c_k^{(0)} + c_k^{(1)} + c_k^{(2)} + \dots, \quad (1.8)$$

donde los valores  $E^{(1)}$  y  $c_k^{(1)}$  son de primer orden en la perturbación  $H^1$ ,  $E^{(2)}$  y  $c_k^{(2)}$  son de segundo orden en la perturbación, etc..Nótese que la serie en (1.8) combinada con la expansión del vector de estado en (1.4) me define las sucesivas aproximaciones del vector de estado así:

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sum_l c_l |\psi_l^0\rangle = \sum_l (c_l^{(0)} + c_l^{(1)} + c_l^{(2)} + \dots) |\psi_l^0\rangle \\ &= \sum_l c_l^{(0)} |\psi_l^0\rangle + \sum_l c_l^{(1)} |\psi_l^0\rangle + \sum_l c_l^{(2)} |\psi_l^0\rangle + \dots \\ &= |\psi^{(0)}\rangle + |\psi^{(1)}\rangle + |\psi^{(2)}\rangle \dots \end{aligned}$$

Busquemos ahora las correcciones al  $n$ ésimo estado no degenerado de la energía; para ello debemos suponer que nuestro estado estaba originalmente en el estado  $n$ ésimo, lo que implica que  $c_n^0 = 1$  y  $c_l^0 = \delta_{nl}$ .

### Aproximación de primer orden

Para hallar las correcciones de primer orden al  $n^{imo}$  estado, hagamos en nuestra expansión en series  $E = E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}$ , y  $c_k = c_k^{(0)} + c_k^{(1)}$  y despreciemos en todas las ecuaciones términos de segundo orden en la perturbación. Haciendo estas substituciones en el conjunto de ecuaciones (1.6) tenemos

$$(E_n^{(0)} + E_n^{(1)} - E_k^{(0)}) (c_k^{(0)} + c_k^{(1)}) = \sum_l H_{kl}^1 (c_l^{(0)} + c_l^{(1)}) \approx H_{kn}^1, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (1.9)$$

Tomando el caso  $k = n$  del conjunto anterior de ecuaciones, obtenemos la primera corrección a la energía

$$E_n^{(1)} = H_{nn}^1 = \langle \psi_n^0 | \hat{H}^1 | \psi_n^0 \rangle = \int d\xi \psi_n^0(\xi) \hat{H}^1 \psi_n^0(\xi), \quad (1.10)$$

expresión que es igual al valor medio de la perturbación tomado para el estado no perturbado  $\psi_n(\xi)^0$ .

Tomando ahora  $k \neq n$  en el conjunto de ecuaciones (1.9) y despreciando términos de segundo orden en la perturbación, obtenemos:

$$c_k^{(1)} = \frac{H_{kn}^1}{(E_n^0 - E_k^0)}, \quad k \neq n; \quad (1.11)$$

con  $c_n^{(1)}$  quedando arbitrario, pero fijado tal que la función de onda en primera aproximación  $\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)}$  quede normalizada a la unidad hasta primer orden en la perturbación, lo que como veremos a continuación implica que podemos hacer  $c_n^{(1)} = 0$ . La función de onda  $\psi = \psi_n$  queda entonces

$$\psi_n = \sum_l (c_l^{(0)} + c_l^{(1)}) \psi_l^0 = \psi_n^0 + \psi_n^{(1)} = \psi_n^0 + \sum_{l \neq n} \frac{H_{ln}^1}{(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})} \psi_l^{(0)} + c_n^{(1)} \psi_n^0, \quad (1.12)$$

tal que

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = \langle \psi_n^0 + \psi_n^{(1)} | \psi_n^0 + \psi_n^{(1)} \rangle \approx \langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^0 \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 1,$$

lo cual implica que la parte real de  $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle$  debe ser cero. Es decir:

$$Re. \langle \psi_n^{(0)} | \sum_{l \neq n} \frac{H_{ln}^1}{(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})} \psi_l^{(0)} + c_n^{(1)} \psi_n^0 \rangle = Re. c_n^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^0 \rangle = 0.$$

O sea que  $Re. c_n^{(1)} = 0$ . La convención universal es tomar la parte imaginaria también igual a cero, tal que  $c_n^{(1)} = 0$ , quedando de esta manera nuestra función de onda, hasta primer orden en la perturbación, de la forma:

$$\psi_n \approx \psi_n^0 + \sum_{l \neq n} \frac{H_{ln}^1}{(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})} \psi_l^{(0)}. \quad (1.13)$$

La expresión anterior nos permite tener al menos, una noción de convergencia de la expansión en series de la perturbación, pues queda claro que en el límite en que la perturbación satisfaga

$$|H_{ln}^1| \ll |E_n^{(0)} - E_l^{(0)}|,$$

las correcciones de primer orden son pequeñas comparadas con los valores de la teoría no perturbada. Esta condición se manifiesta igualmente al incluir las correcciones de segundo orden a la energía, como lo veremos a continuación.

### Aproximación de segundo orden

Para hallar las correcciones de segundo orden al  $n^{imo}$  estado, guardemos en las expansiones en serie, solo hasta términos de segundo orden en la perturbación; es decir, hagamos  $E = E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)}$ , y  $c_k = c_k^{(0)} + c_k^{(1)} + c_k^{(2)}$  y despreciemos en todas las ecuaciones términos de tercer orden y órdenes más altos en la perturbación. Haciendo estas substitutiones en el conjunto de ecuaciones (1.6) tenemos para  $k = 0, 1, 2, 3, \dots$

$$(E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} - E_k^{(0)})(c_k^{(0)} + c_k^{(1)} + c_k^{(2)}) = \sum_l H_{kl}^1(c_l^{(0)} + c_l^{(1)} + c_l^{(2)}). \quad (1.14)$$

Tomando el caso  $k = n$  del conjunto anterior de ecuaciones, y despreciando términos de tercer orden en la perturbación (recuerde que  $c_n^{(1)} = 0$ ), obtenemos

$$E_n^{(1)} + E_n^{(2)} \approx H_{nn}^1 + \sum_l H_{nl}^1 c_l^{(1)},$$

la cual implica que

$$E_n^{(2)} = \sum_l H_{nl}^1 c_l^{(1)} = \sum_{l \neq n} \frac{|H_{nl}^1|^2}{(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})}. \quad (1.15)$$

De esta manera hemos obtenido así las correcciones al  $n^{esimo}$  autoestado no degenerado de la energía, hasta segundo orden en la teoría de

perturbaciones, la cual esta dada por

$$E_n \approx E_n^{(0)} + H_{nn}^1 + \sum_{l \neq n} \frac{|H_{nl}^1|^2}{(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})}. \quad (1.16)$$

De igual manera, tomando el caso  $k \neq n$  en el conjunto de ecuaciones (1.14) y pidiendo que la función de onda  $\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)} = \sum_l (c_l^{(0)} + c_l^{(1)} + c_l^{(2)}) \psi_l^0$  quede normalizada a la unidad hasta términos de segundo orden en la perturbación, obtenemos las correcciones de segundo orden a la función de onda del estado enésimo no degenerado.

De manera análoga se procede para hallar las correcciones de tercer orden y órdenes superiores, tanto a los autovalores de la energía como a las autofunciones. Sin embargo, en la mayoría de las aplicaciones, las correcciones de primer orden a la función de onda y hasta las de segundo orden a la energía, son suficientes.

## 1.2 Trigesimo segunda Lección

En esta lección estudiaremos la teoría de perturbaciones independiente del tiempo para estados estacionarios degenerados. En particular, nos concentraremos en la solución a la llamada ecuación secular y resolveremos como ejemplo el caso del primer nivel excitado de un átomo de hidrógeno sometido a un campo eléctrico uniforme (conocido en la literatura como efecto Stark).

### 1.2.1 Ecuación secular

Sea  $|\psi_{n_j}^{(0)}\rangle$ ,  $j = 1, 2, \dots, s$ , los  $s$  vectores de estado del enésimo autoestado del Hamiltoniano no perturbado, los cuales están asociados todos al mismo autovalor de la energía  $E_n^{(0)}$  (estado con una degeneración de orden  $s$ ). Es decir, tenemos los siguientes  $s$  estados

$$(|\psi_{n_1}^{(0)}\rangle, |\psi_{n_2}^{(0)}\rangle, |\psi_{n_3}^{(0)}\rangle, \dots, |\psi_{n_s}^{(0)}\rangle),$$

todos autoestados de la energía con autovalor  $E_n^{(0)}$ . Un álgebra simple nos permite ahora demostrar que cualquier combinación lineal de

los  $s$  estados anteriores  $|\psi\rangle = \sum a_j |\psi_j^{(0)}\rangle$  es también autoestado del Hamiltoniano, asociado al autovalor común de la energía  $E_n^{(0)}$

$$\begin{aligned} \hat{H}|\psi\rangle &= \hat{H} \sum_{j=1}^s a_j |\psi_{n_j}^{(0)}\rangle = \sum_j a_j \hat{H} |\psi_{n_j}^{(0)}\rangle = \sum_j a_j E_n^{(0)} |\psi_{n_j}^{(0)}\rangle \\ &= E_n^{(0)} \sum_{j=1}^s a_j |\psi_{n_j}^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi\rangle. \end{aligned}$$

Hagamos uso ahora del conjunto de las  $s$  ecuaciones en (1.6) para  $k = n_1, n_2, \dots, n_s$ , con los coeficientes tomados a orden cero en la perturbación; es decir, con  $c_{n_1} = c_{n_1}^{(0)} \neq 0$ ,  $c_{n_2} = c_{n_2}^{(0)} \neq 0$ ,  $\dots, c_{n_s} = c_{n_s}^{(0)} \neq 0$ ,  $c_m = 0, m \neq n_1, n_2, \dots, n_s$ , tales que  $\sum |c_{n_j}|^2 = 1$ . Hagamos  $E = E_n^0 + E^{(1)}$  lo cual nos produce

$$(E_n^0 + E^{(1)} - E_n^0) c_{n_k}^{(0)} = E^{(1)} c_{n_k}^{(0)} = \sum_{j=1}^s H_{n_k n_j}^1 c_{n_j}^{(0)}, \quad k, j = 1, 2, \dots, s, \quad (1.17)$$

$s$  ecuaciones lineales y homogéneas, las cuales podemos escribir como

$$\sum_{j=1}^s (H_{n_k n_j}^1 - E^{(1)} \delta_{n_k n_j}) c_{n_j}^{(0)} = \sum_j (H^1 - E^{(1)} I)_{n_k n_j} c_{n_j}^{(0)}, \quad k = 1, 2, \dots, s, \quad (1.18)$$

las que matricialmente toman la forma

$$\begin{pmatrix} H_{11}^1 - E^{(1)} & H_{12}^1 & H_{13}^1 & \dots & H_{1s}^1 \\ H_{21}^1 & H_{22}^1 - E^{(1)} & H_{23}^1 & \dots & H_{2s}^1 \\ H_{31}^1 & H_{32}^1 & H_{33}^1 - E^{(1)} & \dots & \cdot \\ H_{41}^1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ H_{s1}^1 & \cdot & \cdot & \cdot & H_{ss}^1 - E^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{n_1}^{(0)} \\ c_{n_2}^{(0)} \\ c_{n_3}^{(0)} \\ c_{n_4}^{(0)} \\ \cdot \\ c_{n_s}^{(0)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \cdot \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (1.19)$$

El anterior conjunto de ecuaciones lineales donde las incognitas son los coeficientes  $c_{n_j}^{(0)}$ , tienen soluciones no triviales (diferentes de cero) solo si el determinante de la matriz  $(H - E^{(1)} I)_{n_k n_j}$  es cero, es decir si

$$\|H - E^{(1)} I\| = 0, \quad (1.20)$$

llamada en la literatura la ecuación secular de la matriz  $H$  la cual es una ecuación algebraica de grado  $s$  en la incógnita  $E^{(1)}$ , que tiene en principio  $s$  soluciones  $E_{n_j}^{(1)}, j = 1, 2, \dots, s$ , las cuales se constituyen en las correcciones de primer orden al nivel degenerado  $E_n^{(0)}$ . Si las  $s$  soluciones  $E_{n_j}^{(1)}, j = 1, 2, \dots, s$  son todas diferentes, el nivel enésimo pierde totalmente su degeneración.

En resumen, lo que hay que hallar son los autovalores y los autovectores de la matriz de la perturbación  $\hat{H}^1$ , matriz  $s \times s$  en el subespacio de la degeneración.

Obtenidos los  $s$  autovalores  $E_{n_j}^{(1)}, j = 1, 2, \dots, s$ , reemplazamos cada valor en la ecuación (1.18) y hallamos el autovector  $(c_{n_1}^{(0)}, c_{n_2}^{(0)}, \dots, c_{n_s}^{(0)})$  correspondiente, los que me definen los nuevos vectores asociados a los autovalores corregidos, vectores de orden cero en la perturbación.

## 1.2.2 Efecto Stark

Apliquemos lo anterior al primer nivel excitado ( $n = 2$ ) de un átomo de hidrógeno sometido a la presencia de un campo eléctrico uniforme  $\vec{E} = E^0 \vec{u}_z$ , con  $E^0$  constante, campo que introduce en el sistema físico una perturbación de la forma  $\hat{H}^1 = e\vec{E} \cdot \vec{r} = eE^0 z = eEr \cos \theta$ , donde  $e$  es la carga del electrón en el átomo del hidrógeno.

El primer estado excitado en el átomo del hidrógeno es un estado cuatro veces degenerado, con el subespacio de la degeneración  $\psi_{2lm}(\vec{r})$  dado por el conjunto de vectores  $(\psi_{2,0,0}, \psi_{2,1,0}, \psi_{2,1,1}, \psi_{2,1,-1})$ . Para calcular los elementos matriciales correspondientes, demosetremos el siguiente teorema:

### Teorema

En el efecto Stark, solo los elementos no diagonales que tienen el mismo número cuántico  $m$  son diferentes de cero.

Para hacer la demostración de este teorema hagamos uso del hecho que la tercera componente cartesiana del momento angular  $\hat{L}_z$ , conmuta con la coordenada  $z$ , es decir que  $[\hat{L}_z, z] = 0$ , lo cual implica que para el campo eléctrico constante  $E^0$  se tiene que  $[\hat{L}_z, \hat{H}^1] = 0$ . Tomando



los elementos matriciales de este conmutador para el estado  $n = 2$  tendremos

$$\langle \psi_{2lm} | [\hat{L}_z, \hat{H}^1] | \psi_{2l'm'} \rangle = (m - m') \hbar \langle \psi_{2lm} | \hat{H}^1 | \psi_{2l'm'} \rangle = 0,$$

lo cual implica que para  $m \neq m'$ ,  $\langle \psi_{2lm} | \hat{H}^1 | \psi_{2l'm'} \rangle = 0$ . Entonces, todos los 16 elementos matriciales de la perturbación  $eE^0 z$  son cero, excepto los estados  $\langle \psi_{200} | eE^0 z | \psi_{210} \rangle$  y  $\langle \psi_{210} | eE^0 z | \psi_{200} \rangle = \langle \psi_{200} | eE^0 z | \psi_{210} \rangle^*$ , los cuales toman el valor

$$\begin{aligned} \langle \psi_{200} | eE^0 z | \psi_{210} \rangle &= eE^0 \int d^3r \psi_{210}^*(\vec{r}) r \cos \theta \psi_{200}(\vec{r}) \\ &= \frac{eE^0}{16a_0^4} \int_0^\infty dr r^4 \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/a_0} = -3eE^0 a_0. \end{aligned}$$

La matriz  $4 \times 4$  en el subespacio de la degeneración queda entonces

$$\begin{pmatrix} -E^{(1)} & -3eE^0 a_0 & 0 & 0 \\ -3eE^0 a_0 & -E^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E^{(1)} \end{pmatrix}, \quad (1.21)$$

la que tiene por autovalores  $3eE^0 a_0$ ,  $-3eE^0 a_0$ ,  $0$ ,  $0$ , lo cual implica que se ha removido la degeneración a la mitad de la que se tenía originalmente.

Los autovectores de (1.21) me producen los siguientes vectores de estado en orden cero en la perturbación, asociados a los correspondientes autovalores corregidos en primer orden en la perturbación  $\hat{H}^1$ :

- $|\psi'_2\rangle = (|\psi_{200}\rangle - |\psi_{210}\rangle)/\sqrt{2}$  asociado al autovalor  $E'_2 = E_2^{(0)} + 3eE^0 a_0$ .
- $|\psi''_2\rangle = (|\psi_{200}\rangle + |\psi_{210}\rangle)/\sqrt{2}$  asociado al autovalor  $E''_2 = E_2^{(0)} - 3eE^0 a_0$ .
- $|\psi_{211}\rangle$  asociado al autovalor  $E_2^{(0)}$ .
- $|\psi_{2,1,-1}\rangle$  asociado al autovalor  $E_2^{(0)}$ .

Como puede verse, la perturbación introducida por el campo eléctrico constante ha removido solo parcialmente la degeneración del primer estado excitado en el átomo del hidrógeno, con los niveles  $|\psi_{211}\rangle$  y  $|\psi_{2,1,-1}\rangle$  permaneciendo aún degenerados.

## 1.3 Trigesimo tercera Lección

En esta lección estudiaremos el método variacional en mecánica cuántica y lo aplicaremos para el caso particular del estado fundamental del átomo de helio.

### 1.3.1 El Método Variacional (de Ritz)

El método variacional es una herramienta muy útil en mecánica cuántica para determinar de manera aproximada el valor de la energía del estado fundamental, cuando no hay una manera exacta de resolver el problema, o cuando la perturbación no es tan pequeña, como debiera serlo para poder aplicar la formulación de Rayleigh-Shrödinger.

#### Energía del estado fundamental

Empecemos por suponer que el espectro energético de nuestro sistema físico, el cual está descrito por la función de onda  $\psi$ , es completamente discreto; es decir que  $\hat{H}\phi_n = E_n\phi_n$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$ , con  $\hat{H}$  el Hamiltoniano de nuestro sistema físico. Por ser el conjunto  $\phi_n$  un conjunto completo de funciones podemos escribir la expansión de la función de onda y el valor esperado de la energía como

$$\psi = \sum_{n=0} a_n \phi_n \quad \text{y} \quad \langle \hat{H} \rangle_\psi = \frac{\int d\xi \psi^* \hat{H} \psi}{\int d\xi \psi^* \psi} = \frac{\sum_{n=0} E_n |a_n|^2}{\sum_{n=0} |a_n|^2},$$

donde la integración se ha hecho sobre todo el espacio de configuraciones. Para la energía del estado fundamental,  $E_0 \leq E_n$  para  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$  y la última igualdad la podemos escribir entonces como

$$\langle \hat{H} \rangle_\psi = \frac{\sum_{n=0} E_n |a_n|^2}{\sum_{n=0} |a_n|^2} \geq \frac{\sum_{n=0} E_0 |a_n|^2}{\sum_{n=0} |a_n|^2} = E_0, \quad (1.22)$$

Lo anterior nos produce de manera general la desigualdad

$$E_0 \leq \frac{\int d\xi \psi^* \hat{H} \psi}{\int d\xi |\psi|^2}. \quad (1.23)$$

La anterior desigualdad fué derivada teniendo en mente la función de onda  $\psi$  que describe el sistema físico, pero es importante notar que la desigualdad es válida aún si no conocemos la función de onda del sistema.

El método variacional consiste en evaluar las integrales en la desigualdad (1.22), utilizando una función de prueba cualquiera que dependa de un número adecuado de parámetros y variar dichos parámetros haciendo del valor de la energía un mínimo. El resultado así obtenido debiera ser un límite superior para el estado fundamental de la energía del sistema, el cual debiera de ser muy cercano a su valor exacto, lo cual ocurriría siempre y cuando la función de prueba se asemeje, de alguna manera, a la autofunción del estado fundamental. Para escoger la función de prueba más conveniente es importante utilizar al máximo la intuición física.

## Estado fundamental del átomo de Helio

El átomo de helio consiste de un núcleo de carga  $+2e$ , ( $Z = 2$ ), rodeado por dos electrones los cuales están sometidos a potenciales coulombianos, con un Hamiltoniano de la forma

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - 2e^2 \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{e^2}{r_{12}} \\ &= \hat{H}_1^{(0)} + \hat{H}_2^{(0)} + \frac{e^2}{r_{12}} \end{aligned} \quad (1.24)$$

donde  $\vec{r}_1$  y  $\vec{r}_2$  son los vectores posición de los dos electrones con respecto al núcleo que hemos situado en el origen (nótese que tenemos una aproximación donde el núcleo está en el origen, por lo tanto introducir coordenadas del centro de masa sería una complicación no recomendable en este punto),  $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$  es la distancia entre los dos electrones,

$m$  es la masa de uno de los electrones y  $\hat{H}_i^{(0)}$ ,  $i = 1, 2$  es el Hamiltoniano de un electrón individual en un átomo hidrogenoide con una carga nuclear de  $Z = 2$ .

## Teoría de perturbaciones

Para aplicar la teoría de perturbaciones, podemos hacer  $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}^1(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  con  $\hat{H}^1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = e^2/r_{12}$ , la energía de interacción electrón-electrón. En este caso la solución al problema del Hamiltoniano no perturbado admite separación de variables, con las autofunciones dadas por  $\psi_{n_1 n_2 l_1 l_2 m_1 m_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2)$ , donde  $\psi_{n_i l_i m_i}(\vec{r}_i)$  corresponden a las autofunciones del átomo de hidrógeno del  $i^{imo}$  electrón, con  $n_i = 1, 2, 3, \dots$ ;  $l_i = 0, 1, 2, < n_i$  y  $m_i = 0, \pm 1, \pm 1, \dots, \pm l_i$ ,  $i = 1, 2$ . Autofunciones que corresponden a los autovalores no perturbados de la energía

$$E_{n_1 n_2}^{(0)} = -13.6 Z^2 \left( \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ eV}. \quad (1.25)$$

El estado fundamental para el átomo de Helio estaría entonces caracterizado por los números cuánticos  $n_1 = n_2 = 1$ ,  $l_1 = l_2 = m_1 = m_2 = 0$ , correspondiente a la función de onda normalizada a la unidad para cualquier valor de  $Z$

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)_{110000} = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-(Z/a_0)(r_1+r_2)} \quad (1.26)$$

con  $Z = 2$ , y un autovalor de la energía del estado no perturbado dado por  $E_{11}^{(0)} = -108.8 \text{ eV}$ .

Si queremos hallar la corrección al autovalor de la energía dada por el primer orden de la teoría de perturbaciones (nótese que el estado

fundamental es no degenerado), deberíamos evaluar la integral

$$\begin{aligned}
 H_{110000,110000}^1 &= \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_{110000}^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_{110000}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\
 &= \left( \frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right)^2 e^2 \int d^3r_1 \int d^3r_2 \frac{e^{-(2Z/a_0)(r_1+r_2)}}{r_{12}} \quad (1.27) \\
 &= \left( \frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right)^2 e^2 I_{12} \equiv H_{1,1}^1
 \end{aligned}$$

Para la evaluación de esta integral hagamos uso de la siguiente expansión de  $1/r_{12}$  en esféricos armónicos:

$$\frac{1}{r_{12}} = \begin{cases} \frac{1}{r_1} \sum_l \left( \frac{4\pi}{2l+1} \right) \left( \frac{r_2}{r_1} \right)^l Y_l^{m*}(\Omega_1) Y_l^m(\Omega_2) & : r_1 > r_2 \\ \frac{1}{r_2} \sum_l \left( \frac{4\pi}{2l+1} \right) \left( \frac{r_1}{r_2} \right)^l Y_l^{m*}(\Omega_1) Y_l^m(\Omega_2) & : r_1 < r_2, \end{cases}$$

donde  $\Omega_1$  y  $\Omega_2$  corresponden a los ángulos sólidos de los vectores  $\vec{r}_1$  y  $\vec{r}_2$  respectivamente (vectores medidos desde el origen del sistema de coordenadas donde se encuentra el núcleo). Haciendo uso del esférico armónico  $Y_0^0 = 1/\sqrt{4\pi}$  podemos hacer todas las integrales angulares en (1.27) y obtener para las integrales radiales la expresión

$$\frac{I_{12}}{(4\pi)^2} = \int_0^\infty dr_1 r_1^2 \left( \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 \frac{e^{-(2Z/a_0)(r_1+r_2)}}{r_1} + \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2^2 \frac{e^{-(2Z/a_0)(r_1+r_2)}}{r_2} \right). \quad (1.28)$$

Integrales que podemos evaluar con la ayuda de la función gamma

$$\int_0^\infty dx x^n e^{-ax} = n!/a^{n+1},$$

y obtener finalmente el valor  $I_{12} = 5\pi^2 a_0^5 / (8Z^5)$ , lo cual implica que la perturbación (la energía de interacción entre los electrones para el estado fundamental) sería:

$$H_{1,1}^1 = 5e^2 Z / (8a_0) \approx 34 \text{ eV}, \quad (1.29)$$

lo cual implica un valor para la energía del estado fundamental del átomo de helio

$$E_{11} = E_{11}^{(0)} + H_{1,1}^1 = -74.8 \text{ eV},$$

valor que difiere en un 4.8% del valor medido experimentalmente de  $-78.6$  eV. Como puede verse, la contribución de la perturbación a la energía es de un 30%, lo cual supondría la inclusión de la corrección de segundo orden en la perturbación; cálculo nada trivial y que implicaría una suma infinita sobre estados intermedios.

## Cálculo variacional

En lugar de utilizar la función de onda del estado fundamental no perturbado con  $Z = 2$ , vamos a utilizar la misma forma matemática de la función de onda, pero dejar que  $Z$  sea un parámetro libre, el cual determinaremos al minimizar el valor esperado del Hamiltoniano, calculado con dicha función de prueba. De esta manera obtenemos:

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle_{\psi(Z)} &= \left\langle -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - 2e^2 \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{e^2}{r_{12}} \right\rangle_{\psi(Z)} \\ &= \left( \frac{e^2 Z^2}{a_0} - \frac{4e^2 Z}{a_0} + \frac{5e^2 Z}{8a_0} \right) = \frac{e^2}{a_0} (Z^2 - 27Z/8). \end{aligned}$$

Diferenciando con respecto a  $Z$  se observa que el valor se minimiza para el valor de  $Z = 27/16 = 1.69$ . Valor que reemplazado en la función anterior nos produce

$$\langle \hat{H} \rangle_{\psi(Z=1.69)} = - \left( \frac{27}{16} \right)^2 \frac{e^2}{a_0} = -2.85 \frac{e^2}{a_0} = -77.5 \text{ eV},$$

el cual difiere muy poco y es mayor que el valor medido de  $-78.6$  eV.

Como puede verse, el valor obtenido por el método variacional es mucho más preciso que el valor obtenido en primer orden en la teoría de perturbaciones. El valor de  $Z = 1.69$  se puede interpretar físicamente como que si un electrón, en lugar de ver una carga nuclear de  $Z = 2$ , viese el núcleo con una carga menor, debido al apantallamiento producido por la presencia del segundo electrón. Un cálculo variacional más elaborado, llevado a cabo por E.A.Hylleraas en 1930 y para el cual utilizó varios parámetros, arrojó un resultado muy similar al valor medido experimentalmente.

## Aplicación a estados excitados

El método variacional podría usarse para obtener límites superiores a las energías de algunos estados excitados, siempre y cuando se pueda hallar una función de prueba que sea ortogonal a todos los estados que tengan una energía inferior al estado que se pretende estudiar. Arreglando el espectro energético del sistema físico en consideración en un orden ascendente  $E_0 < E_1 < E_2 \dots$  y si la función de prueba utilizada  $\psi$  es ortogonal a  $\phi_0, \phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$ , entonces los coeficientes  $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$  en la expansión  $\psi = \sum_{n=0} a_n \phi_n$ , los cuales están dados por  $a_n = \int r \xi \phi_n^* \psi$  serían cero y entonces la sumatoria en (1.22) comensaría en el término  $n + 1$ , con la desigualdad en (1.23) tomando la forma

$$E_{n+1} \leq \frac{\int d\xi \psi^* \hat{H} \psi}{\int d\xi |\psi|^2}, \quad (1.30)$$

con el resultado que el valor esperado de la energía del sistema físico es un límite superior a este autovalor. Por ejemplo, la función de prueba  $\psi - \phi_0 \int d\xi \phi_0^* \psi$  es una función ortogonal a  $\phi_0$  y podría utilizarse en un cálculo variacional para hallar un límite superior al valor de la energía  $E_1$  del primer estado excitado. Lo anterior claro está, implicaría conocer de manera muy precisa la autofunción  $\phi_0$ .

## Problemasd

1: En el efecto Stark para el átomo de hidrógeno, halle los elementos matriciales diferentes de cero para el nivel de energía  $n = 3$ .

2: Un sistema físico con tres estados de energía no degenerados, está caracterizado por un Hamiltoniano de la forma:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & a \\ 0 & E_2 & 0 \\ a^* & 0 & E_3 \end{pmatrix}, \quad (1.31)$$

donde  $a$  es pequeño y puede considerarse como una perturbación del sistema ( $a \ll |E_i - E_j|$ ,  $i, j = 1, 2, 3$ ).

- a) Halle los autovalores exactos de la energía para este sistema físico.
- b) Halle los valores aproximados de los niveles de energía haciendo uso de la teoría de perturbaciones hasta segundo orden.
- c) Utilizando la expansión en series de Taylor, compare los dos resultados anteriores.
- d) Utilice teoría de perturbaciones en primer orden para el caso en que  $E_1 = E_3$ .

3: Un oscilador armónico unidimensional de masa  $m$  y carga eléctrica  $e$  está perturbado por un campo eléctrico  $\vec{E} = \vec{u}_x E^0$  con  $E^0 = cte$ . Calcule el cambio en cada nivel de energía hasta segundo orden en la perturbación y compare su resultado con la solución exacta.



