0.1 Cas degenerat

Considerem ara el cas en el qual l'enèsim autovalor de l'Hamiltonià no pertorbat estiga k-vegades degenerat. Anomenem $\left\{\Phi_{nk}^{(0)}, k = 1, 2, \ldots K\right\}$ els autovectors ortogonals degenerats. Si anomenem:

$$\Psi_n^0 = \sum_{k=1}^{K} c_{nk}^{(0)} \Phi_{nk}^{(0)} \tag{1}$$

la funció d'ordre zero a la qual tendeix Ψ_n quan minva la pertorbació fins un valor zero, tenim que, d'acord amb l'equació general pertorbativa asociada amb λ^1:

$$\hat{\mathcal{H}}_o \ \Psi_n^{(1)} \ - \ E_n^{(0)} \ \Psi_n^{(1)} = E_n^{(1)} \ \Psi_n^{(0)} - \hat{\mathcal{H}}' \ \Psi_n^{(0)}, \tag{2}$$

dóna lloc, amb (1), a:

$$\hat{\mathcal{H}}_o \Psi_n^{(1)} - E_n^{(0)} \Psi_n^{(1)} = E_n^{(1)} \sum_{k=1}^{K} c_{nk}^{(0)} \Phi_{nk}^{(0)} - \hat{\mathcal{H}}' \sum_{k=1}^{K} c_{nk}^{(0)} \Phi_{nk}^{(0)} \tag{3}$$

Multiplicant per $\Phi_{nj}^{(0)*}$ i integrant, tenim que, amb $\hat{\mathcal{H}}_o \Phi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Phi_n^{(0)}$ i l'ortogonalitat entre $\Psi_n^{(0)}$ i $\Psi_n^{(1)}$, el terme esquerre de (3) s'anul·la. Obtenim que:

$$\sum_{k=1}^{K} < \Phi_{nj}^{(0)} | (\hat{\mathcal{H}}' - E_n^{(1)}) | \Phi_{nk}^{(0)} > c_{nk}^{(0)} = 0 \quad , \quad j = 1, 2, \ldots K \tag{4}$$

Si anomenem $H'_{jk} = \langle \Phi_{nj}^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}' | \Phi_{nk}^{(0)} \rangle$, tenint en compte l'ortogonalitat, $< \Phi_{nj}^{(0)} | \Phi_{nk}^{(0)} >= \delta_{jk}$, i l'equació (4), podem escriure que:

$$\sum_{k=1}^{K} (\hat{H}'_{jk} - \ \delta_{jk} \ E_n^{(1)}) c_{nk}^{(0)} = 0 \quad , \quad j = 1, 2, \ldots K \tag{5}$$

sistema homogeni d'equacions lineals, la solució del qual obtenim igualant a zero el determinant:

$$det |\hat{H}'_{jk} - \ \delta_{jk} \ E_n^{(1)}| = 0 \tag{6}$$

Les pertorbacions de primer ordre són precisament les solucions de (6). Amb les solucions de (6) podem tornar a (5) i determinar els coeficients $c_{nk}^{(0)}$, d'on determinar finalment $\Psi_n^{(0)}$.

Una vegada conegut $\Psi_n^{(0)}$ i les correccions de primer ordre $E_n^{(1)}$, podem tornar sobre (2) per a obtenir la funció pertorbada[1] $\Psi_n^{(1)}$. Amb aquesta finalitat, anomenem $E_m^{(0)}$ amb $m \neq n$ a un nivell arbitrari d'energia no pertorbada, $\chi_{mj}^{(0)}$ a la funció (o el possible conjunt de funcions degenerades) associada amb aquest nivell d'energia i expandim la pertorbació a primer ordre en termes de tot l'espai ortogonal a la base $\left\{\Phi_{nk}^{(0)}, k = 1, 2, \ldots K\right\}$: $\Psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \sum_l c_{ml}^{(n\alpha)} \chi_{ml}^{(0)}$ – on amb $n\alpha$ fem referència a la funció $\Psi_n^{(0)}$ concreta (la α-èssima) que pertorbem.

[1]Griffiths anomena $\Psi_n^{(0)}$ *the good unperturbed wave function* veure D.J. Griffiths and D.F. Schroeter, *Introduction to Quantum Mechanics* 3rd Ed. Cambridge University Press 2018.

Multipliquem a esquerres l'equació (5) per $\langle \chi_{mj}^{(0)}|$ obtenint:

$$\langle \chi_{mj}^{(0)}|\hat{\mathcal{H}}_o|\Psi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(0)}\langle \chi_{mj}^{(0)}|\Psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(1)}\langle \chi_{mj}^{(0)}|\sum_k c_{nk}^{(0)}\Phi_{nk}^{(0)}\rangle - \langle \chi_{mj}^{(0)}|\hat{\mathcal{H}}'|\sum_k c_{nk}^{(0)}\Phi_{nk}^{(0)}\rangle \tag{7}$$

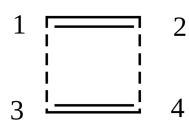
que dóna lloc a:

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})c_{mj}^{(n\alpha)} = -\sum_k c_{nk}^{(0)}(H')_{mj}^{nk} \rightarrow c_{mj}^{(n\alpha)} = -\frac{\sum_k c_{nk}^{(0)}(H')_{mj}^{nk}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \tag{8}$$

finalment,

$$\Psi_n^{(1)} = \Psi_n^{(0)} - \sum_{m\neq n}\sum_j \frac{\sum_k c_{nk}^{(0)}(H')_{mj}^{nk}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \tag{9}$$

A l'exemple de pertorbacions degenerades de primer ordre on fem una estimació dels orbitals moleculars i de les energies orbitals del ciclobutadiè



a partir del coneixement dels resultats per a l'etilè, i la consideració de dues integrals addicionals de ressonància $\beta_{13} = \beta_{24} = \beta$, comprovem (veure J. Planelles, *Problemes de Química Quàntica*, Col·lecció Sapienta, Publicacions de la Universitat Jaume I, 2010,) que el resultat d'energies a primer ordre coincideix amb les energies exactes i les *good unperturbed wave functions* coincideixen amb les funcions d'ona exactes. És un exercici interessant comprovar que l'expansió de l'hamiltonià de pertorbació $\hat{\mathcal{H}}'$ en aquesta base de *good unperturbed wave functions* és diagonal. Per tant, $\Psi_n^{(1)}$, d'acord amb l'equació (9), resulta ser zero.