Perturbacions en el Hamiltonià durant la equació d'Schrödinger:

$H_0 + \lambda H'$

Hamiltonià   petita pertorbació

Per exemple quan tenim un electró que ens "apantalla" un altre electró.

$(H_0 + \lambda H')|\phi_n> = E_n\, |\phi_n>$ quan λ=0 estem en una estat no pertorbat.

Segons HILBERT:

$H_0\, \left|\phi_n^{(0)}\right> = E_n^{(0)}\, \left|\phi_n^{(0)}\right>$ i $\left|\phi_n\right> = \sum_m \alpha_{nm} \mid \phi_n^{(0)}>$

El mètode pertorbatiu es basa en expressar E_n com a desenvolupaments de Taylor; quan a $E_n^{(0)}$, tenim només un "autovector" : $\left|\phi_n^{(0)}\right>$. Aleshores:

$\lim\limits_{\lambda \to 0} E_n(\lambda)$=$E_n^{(0)}$ i $\lim\limits_{\lambda \to 0} \left|\phi_n(\lambda)\right.$= $\left|\phi_n^{(0)}\right>$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots$$

$$\left|\phi_n(\lambda)\right> = \left|\phi_n^{(0)}\right> \quad + \lambda \phi_n^{(1)} > \quad + \lambda^2 \phi_n^{(2)} > + \cdots$$

Com que els components de $\left|\phi_n(\lambda)\right>$ són membres integrants d'ell, compleixen les normes del grup: elements diferents independents entre ells

La seva norma és 1:

$<\phi_n^{(0)} \left|\phi_{n_n}(\lambda)\right> = 1$, λ=0

Si λ$\neq 0, com\ ara\ < \phi_n^{(0)} | \phi_n^{(1)} >, el\ resultat\ és\ = 0$

Recordem, repeteixo, a Taylor i els seus desenvolupaments de funcions en sèrie a base de derivades.

$$(H_0 - \lambda H')(\left|\phi_n^{(0)}\right> + \lambda \left|\phi_n^{(1)}\right> + \lambda^2 \left|\phi_n^{(2)}\right> + \cdots) = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots)(\left|\phi_n^{(0)}\right> + \lambda \left|\phi_n^{(1)}\right> + \lambda^2 \left|\phi_n^{(2)}\right> + \cdots)$$

"a"

Si ara separem les equacions d'ordre 0 de les d'ordre 1 i de les d'ordre 2 i així successivament... obtenim cadascun dels termes que composen la E_n global.

Respecte al terme de λ^0: $H_0|\phi_n^{(0)}> = E_n^{(0)} |\phi_n^{(0)}>$

Respecte al de λ^1: $H_0 |\phi_n^{(1)}> + H' |\phi_n^{(0)}> = E_n^{(0)} |\phi_n^{(1)}> + E_n^{(1)} |\phi_n^{(0)}>$ expressió que anomenarem (*).

I respecte a λ^2: $H_0 \left|\phi_n^{(2)}\right> + H' \left|\phi_n^{(1)}\right> = E_n^{(2)} \left|\phi_n^{(2)}\right> + E_n^{(1)} \left|\phi_n^{(1)}\right> + E_n^{(2)} \left|\phi_n^{(0)}\right>$

"b"

també podem veure com tal desenvolupament segueix la norma de Tartàglia.

Si ara agafem λ^1 i li multipliquem $< \phi_n^{(0)}|$:

$$0 = < \phi_n^{(0)}| H_0 - E_n^{(0)} |\phi_n^{(1)} > + < \phi_n^{(0)}| H' - E_n^{(1)} |\phi_n^{(0)} >$$

Tenint en compte que el producte escalar de vectors unitaris és =1 si són linealment dependents i =0 si són linealment independents, resolem que: $E_n^{(1)} = < \phi_n^{(0)}| H' |\phi_n^{(0)} > = H'_{nn}$

Al augmentar els termes de E_n i $|\phi_n(\lambda) >$ des de λ^0 fins a λ^n… cada cop es fan menys susceptibles a ocórrer.

Ara establiré l'entramat per a deduïr l'aspecte de $|\phi^{(1)} >$ i el de $E_n^{(2)}$ primer representem

$|\phi_n^{(1)} > = \sum_k \left|\phi_k^{(0)} >< \phi_k^{(0)}\right|\phi_n^{(1)} >$

sabent que la normalització és:

$\left|\phi_k^{(0)} >< \phi_k^{(0)}\right| = 1 = <\phi_k^{(0)}\left|\phi_k^{(0)} >\right.$

i llavors multipliquem l'expressió d'ordre λ^1 per $< \phi_k^{(0)} \Big|$:

0= $<\phi_k^{(0)} \Big| (H_0 - E_n^{(0)}) \Big| (\sum_k \Big| \phi_k^{(0)} >< \phi_k^{(0)} \Big| \phi_n^{(1)} >)+$
$<\phi_k^{(0)} \Big| \left(H' - E_n^{(1)}\right) \Big| \phi_n^{(0)} >$

I ara expandeixo això de la següent manera:

0= $\sum_k (E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) < \phi_k^{(0)} \Big| \phi_n^{(1)} >+ H'_{kn} - \delta_{kn}.E_n^{(1)}$

on $E_k^{(0)} = H_0$

Com que $< \phi_k^{(0)} \Big| \phi_n^{(1)} >= \sum_k \frac{\mathrm{H'}_{kn} - E_n^{(1)} \delta_{kn}}{\left(E_k^{(0)} - E_n^{(0)}\right)}$ si k=n, recupero una expressió anterior per a formular: $\Big| \phi_n^{(1)} >= \sum_k \frac{\mathrm{H'}_{kn} - E_n^{(1)} \delta_{kn}}{\left(E_k^{(0)} - E_n^{(0)}\right)} \Big| \phi_n^{(0)} >$

per dilucidar $E_n^{(2)}$ podem agafar "a" i desenvolupar-lo i llavors aïllar els termes que contenen λ^2 ("b"):

$H_0 \Big| \phi_n^{(0)} > + \lambda H_0 \Big| \phi_n^{(1)} > + \lambda^2 H_0 \Big| \phi_n^{(2)} > + \lambda H' \Big| \phi_n^{(0)} > +$
$\lambda^2 H' \Big| \phi_n^{(1)} > + \lambda^3 H' \Big| \phi_n^{(2)}> = E_n^{(0)} \Big| \phi_n^{(0)} > + \lambda E_n^{(0)} \Big| \phi_n^{(1)} > +$
$\lambda^2 E_n^{(0)} \Big| \phi_n^{(2)} > + \lambda E_n^{(1)} \Big| \phi_n^{(0)} > + \lambda^2 E_n^{(1)} \Big| \phi_n^{(1)} >$
$+ \lambda^3 E_n^{(1)} \Big| \phi_n^{(2)} > + \lambda^2 E_n^{(2)} \Big| \phi_n^{(0)} > + \lambda^3 E_n^{(2)} \Big| \phi_n^{(1)} >$
$+ \lambda^4 E_n^{(2)} \Big| \phi_n^{(2)} >+$...

i ara multiplicarem "b" per $<\phi_n^{(0)} \Big|$ i obtenim:

$< \phi_n^{(0)} \Big| H_0 \Big| \phi_n^{(2)} >+< \phi_n^{(0)} \Big| H' \Big| \phi_n^{(1)} >=$
$<\phi_n^{(0)} \Big| E_n^{(0)} \Big| \phi_n^{(2)} >+< \phi_n^{(0)} \Big| E_n^{(1)} \Big| \phi_n^{(1)} >+$
$< \phi_n^{(0)} \Big| E_n^{(2)} \Big| \phi_n^{(0)} >$

Només són plausibles els termes: $< \phi_n^{(0)} \Big| H' \Big| \phi_n^{(1)} >$,

$< \phi_n^{(0)} \Big| E_n^{(1)} \Big| \phi_n^{(1)} >$, i $< \phi_n^{(0)} \Big| E_n^{(2)} \Big| \phi_n^{(0)} >$ si k= n

I obtindrem: $E_n^{(2)} = < \phi_n^{(0)} \left| H' - E_n^{(1)} \right| \phi_n^{(1)} > =$
$= < \phi_n^{(0)} \left| (H' - E_n^{(1)}) \sum_{k \neq n} \frac{\mathrm{H}\prime_{kn} - E_n^{(1)} \delta_{kn}}{\left(E_k^{(0)} - E_n^{(0)}\right)} \right| \phi_n^{(0)} >$
Si $E_n^{(0)} = H_0$

Ara centrarem l'estudi en els **estats degenerats**:
Quan λ^0 (ordre zero) : $E_{nr} = E_n^{(0)}$
Quan λ^1 (ordre u) : $\left|\phi_n^{(0)} \right> = \sum_r \alpha_r \left| \phi_{nr}^{(0)} \right>$, que substituirem a (*) i obtindrem $\sum_r \alpha_r H' \left| \phi_{nr}^{(0)} \right> + H_0 \left| \phi_{nr}^{(0)} \right> = \sum_r \alpha_r E_n^{(1)} \left| \phi_{nr}^{(0)} \right> + E_n^{(0)} \left| \phi_n^{(1)} \right>$

I si ara multipliquem tal expressió per $< \phi_{kn}^{(0)} \right|$ ho veurem tot de la forma:
$\sum_r < \phi_{kn}^{(0)} \left| \alpha_r . H' \right| \phi_{nr}^{(0)} > + < \phi_{kn}^{(0)} \left| H_0 \right| \phi_n^{(1)} > =$
$\sum_r < \phi_{kn}^{(0)} \left| E_n^{(1)} . \alpha_r \right| \phi_{nr}^{(0)} > + < \phi_{kn}^{(0)} \left| E_n^{(0)} \right| \phi_n^{(1)} >$

D'on $И'_{kr} = \alpha_r . H'$ i $\sum_r < \phi_{kn}^{(0)} \left| E_n^{(1)} . \alpha_r \right| \phi_{nr}^{(0)} > = \delta_{kr} E_n^{(1)} . \alpha_r$

i $< \phi_{kn}^{(0)} \left| H_0 \right| \phi_n^{(1)} >$ - $< \phi_{kn}^{(0)} \left| E_n^{(0)} \right| \phi_n^{(1)} > =$
$= < \phi_{kn}^{(0)} \left| H_0 - E_n^{(0)} \right| \phi_n^{(1)} >$
deduïnt que $< \phi_{kn}^{(0)} \left| H_0 \right. = < \phi_{kn}^{(0)} \left| E_{kn}^{(0)} \right.$

$$E_{nr} = E_{nr}^{(0)} + \lambda E_{nr}^{(1)} + \lambda^2 E_{nr}^{(2)} + \cdots$$
$$\left|\phi_{nr} \right> = \left| \phi_{nr}^{(0)} \right> + \lambda \left| \phi_n^{(1)} \right> + \lambda^2 \left| \phi_n^{(2)} \right> + \ldots$$

$|\phi_{nr}^{(1)}> = \sum_k < |\phi_{kn}^{(0)}>< \phi_{kn}^{(0)} | \phi_{nr}^{(1)} >$

$|\phi_n^{(1)}> = \sum_p \alpha_p |\phi_{np}^{(1)}>$ i suposant que n= r

Podem expressar $|\phi_{nr}^{(1)}>$ en termes de $|\phi_{kn}^{(0)}>$:

r$\neq k$

$< \phi_{kn}^{(0)} |H_0 - E_n^{(0)} |\phi_n^{(1)}>$: $< \phi_{kn}^{(0)} |H_0 - E_n^{(0)} |\sum_p \alpha_p | \phi_{np}^{(1)} >$

=

= $< \phi_{kn}^{(0)} |H_0 - E_n^{(0)} |\sum_p \alpha_p |\sum_k < |\phi_{kn}^{(0)}>< \phi_{kn}^{(0)} | \phi_{nr}^{(1)} >$

I continuem recordant r= p , $H_0 = E_{kn}^{(0)}$,

$И'_{kr} = \alpha_r . H'$ i $\sum_r < \phi_{kn}^{(0)} |E_n^{(1)} . \alpha_r |\phi_{nr}^{(0)} > = \delta_{kr} E_n^{(1)} . \alpha_r$

Per acabar obtenint: $< \phi_{kn}^{(0)} | \phi_{nr}^{(1)} > = \sum_r \sum_k \frac{(H' - E_n^{(1)} \delta_{kn}) \alpha_r}{\left(E_k^{(0)} - E_n^{(0)}\right)}$

I si ho multipliquem per $|\phi_{nr}^{(0)}>$:

$$|\phi_{nr}^{(1)}> = \sum_r \sum_k \frac{(H' - E_n^{(1)} \delta_{kn}) \alpha_r}{\left(E_k^{(0)} - E_n^{(0)}\right)} |\phi_{nr}^{(1)}>$$

I ara... fins demà!:

Si ens hem llevat bé, toca aïllar $E_{nr}^{(2)}$:

Multipliquem "b" per $< \phi_{kn}^{(0)} |$: $< \phi_{kn}^{(0)} |H_0 \alpha_r |\phi_n^{(1)}> =$

$=< \phi_{kn}^{(0)} |E_{nr}^{(1)} . \alpha_r |\phi_n^{(1)}> + < \phi_{kn}^{(0)} |E_{nr}^{(2)} . \alpha_r |\phi_n^{(0)}>$

On m'he pres la llibertat d'eliminar

$< \phi_{kn}^{(0)} |E_n^{(2)} |\phi_n^{(2)}>$ i $< \phi_{kn}^{(0)} |H_0 |\phi_n^{(2)}>$

$|\phi_{nr}^{(1)}> = \sum_k < |\phi_{kn}^{(0)}>< \phi_{kn}^{(0)} | \phi_{nr}^{(1)} >$

i $|\phi_n^{(1)}> = \sum_p \alpha_p |\phi_{np}^{(1)}>$ r=p$\neq k$

$\sum_r < \phi_{kn}^{(0)} \left| H' . \alpha_r \right| \phi_{nr}^{(1)} > = \sum_r < \phi_{kn}^{(0)} \left| E_{nr}^{(1)} . \alpha_r \right| \phi_{nr}^{(1)} > +$
$+ < \phi_{kn}^{(0)} \left| E_{nr}^{(2)} \right| \phi_{nr}^{(0)} >$

$\left| \phi_{nr}^{(1)} \right> = \sum_r \sum_k \frac{(H' - \delta_{kr} E_n^{(1)}) \alpha_r}{\left(E_n^{(0)} - E_{kn}^{(0)}\right)} \left| \phi_{kn}^{(0)} \right> \quad \text{on} \quad H_0 = E_{kn}^{(0)}$

A partir de les quals coneixerem

$E_{nr}^{(2)} = < \phi_{kn}^{(0)} \left| (H' - E_{nr}^{(1)}) \alpha_r \right| \phi_{nr}^{(1)} >$

$E_{nr}^{(2)} = < \phi_{kn}^{(0)} \left| (H' - E_{nr}^{(1)}) \alpha_r \right| \sum_r \sum_k \frac{(H' - \delta_{kr} E_n^{(1)}) \alpha_r}{\left(E_n^{(0)} - E_{kn}^{(0)}\right)} \left| \phi_{kn}^{(0)} \right>$

Per acabar aïllant:

$$E_{nr}^{(2)} = \sum_r \sum_k \frac{(H' - \delta_{kr} E_n^{(1)})^2 {\alpha_r}^2}{\left(E_n^{(0)} - E_{kn}^{(0)}\right)}$$

EN ESTATS DEGENERATS, MULTIPLICAR EXPRESSIONS D'ORDRE 2 (λ^2) PER $< \phi_{kn}^{(0)} \right|$ DÓNA RESULTATS DETERMINATS MÉS SENZILLS QUE PAS SI HO MULTIPLIQUÉSSIM PER $< \phi_{kn}^{(1)} \right|$
(ES COMPLICARIA EL RESULTAT).