

1 Introducción

1.1 Ecuación de Schrödinger

Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$\left[\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} + \hat{H} \right] \Psi = 0 \Leftrightarrow -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \cdot \Psi(x, t)$$

Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \Leftrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x) \cdot \psi(x) = E\psi(x), \quad \Psi(x, t) = e^{-iEt/\hbar} \psi(x)$$

Condición de normalización

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(q, t)|^2 d\tau = 1$$

1.2 Problema de la partícula en una caja

$$E = \frac{n^2 \hbar^2}{8ml^2} \quad \psi = \begin{cases} \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right), & n = 1, 2, 3, \dots \quad 0 \leq x \leq l \\ 0 & x < 0 \text{ ó } x > l \end{cases}$$

1.3 Partícula en un pozo rectangular

$$\psi = \begin{cases} C \exp[(2m/\hbar^2)^{1/2}(V_0 - E)^{1/2}x] & x < 0 \\ A \cos[(2m/\hbar^2)^{1/2}E^{1/2}x] + B \sin[(2m/\hbar^2)^{1/2}E^{1/2}x] & 0 \leq x \leq l \\ G \exp[(2m/\hbar^2)^{1/2}(V_0 - E)^{1/2}x] & x > l \end{cases}$$

2 Operadores

2.1 Álgebra de operadores

Suma y diferencia $(\hat{A} \pm \hat{B})f(x) = \hat{A}f(x) \pm \hat{B}f(x)$

Producto $\hat{A}\hat{B}f(x) \equiv \hat{A}[\hat{B}f(x)]$

Propiedad asociativa: $\hat{A}(\hat{B}\hat{C}) = (\hat{A}\hat{B})\hat{C}$ $\hat{A} + (\hat{B} + \hat{C}) = (\hat{A} + \hat{B}) + \hat{C}$

2.2 Identidades

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}] &= -[\hat{B}, \hat{A}] & [\hat{A}, \hat{A}^n] &= 0, \quad n = 1, 2, 3, \dots \\ [k\hat{A}, \hat{B}] &= [\hat{A}, k\hat{B}] = k[\hat{A}, \hat{B}] & [\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] &= [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}] \\ [\hat{A} + \hat{B}, \hat{C}] &= [\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{B}, \hat{C}] & [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] &= [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] \\ [\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] &= [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} + \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] \end{aligned}$$

2.3 Operadores de la mecánica cuántica

Para una partícula

$$\begin{aligned}
 \text{Hamiltoniano} & : -\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \\
 \text{Coordenada} & : \hat{q} = q \cdot \\
 \text{Momento lineal} & : \hat{p}_q = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q} \\
 \text{Momento lineal cuadrado} & : \hat{p}_q^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial q^2} \\
 \text{Potencial} & : \hat{V}(x) = V(x) \cdot \\
 \text{Energía cinética} & : \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2
 \end{aligned}$$

Para varias partículas

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V(x_1, \dots, x_n)$$

2.4 Valores medios

$$\begin{aligned}
 \langle B \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N b_j = \frac{1}{N} \sum_b n_b b = \sum_b P_b b \quad \langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x |\Psi(x, t)|^2 dx \\
 \langle F \rangle &= \int \Psi^* \hat{F} \Psi d\tau = \int \psi^* \hat{F} \psi d\tau \quad \langle F^2 \rangle = \int |\hat{F} \psi|^2 d\tau \\
 \langle F + G \rangle &= \langle F \rangle + \langle G \rangle \quad \langle FG \rangle \neq \langle F \rangle \langle G \rangle
 \end{aligned}$$

3 El oscilador armónico

$$\begin{aligned}
 V &= \frac{1}{2} kx^2 = 2\pi^2 \nu^2 m x^2 \quad T = \frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \\
 \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + 2\pi^2 \nu^2 m x^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} - \alpha^2 x^2 \right), \quad \alpha \equiv 2\pi \nu m / \hbar \\
 \psi &= A e^{-\alpha x^2/2} \sum_{l=0}^{\infty} c_{2l+1} x^{2l+1} + B e^{-\alpha x^2/2} \sum_{l=0}^{\infty} c_{2l} x^{2l} \quad c_{n+2} = \frac{2\alpha(n-v)}{(n+1)(n+2)} c_n \\
 E &= (v + \frac{1}{2}) h\nu, \quad v = 0, 1, 2, \dots
 \end{aligned}$$

4 Momento angular

4.1 Medida simultánea de varias propiedades

Varianza:

$$(\Delta A)^2 \equiv \sigma_A^2 \equiv \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \int \Psi^* (\hat{A} - \langle A \rangle)^2 \Psi d\tau = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$$

Dos propiedades:

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \int \Psi^* [\hat{A}, \hat{B}] \Psi d\tau \right|$$

4.2 Momento angular de un sistema de una partícula

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad \hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$\left. \begin{aligned} \hat{L}_z Y(\theta, \varphi) &= bY(\theta, \varphi) \\ \hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) &= cY(\theta, \varphi) \end{aligned} \right\} \Leftarrow Y(\theta, \varphi) = S(\theta) \cdot T(\varphi)$$

Solución:

$$T(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad S_{l,m}(\theta) = \left[\frac{(2l+1)}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos \theta)$$

Polinomios de Legendre:

$$P_l(w) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dw^l} (w^2 - 1)^l, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

$$P_0(w) = 1, \quad P_1(w) = w, \quad P_2(w) = \frac{1}{2}(3w^2 - 1), \quad P_3(w) = \frac{1}{2}(5w^3 - 3w)$$

Polinomios asociados de Legendre:

$$P_l^{|m|}(w) = \frac{1}{2^l l!} (1 - w^2)^{|m|/2} \frac{d^{l+|m|}}{dw^{l+|m|}} (w^2 - 1)^l, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

$$\begin{array}{lll} P_0^0(w) & = & 1 \\ P_1^0(w) & = & w \\ P_1^1(w) & = & (1 - w^2)^{1/2} \end{array} \quad \begin{array}{lll} P_2^0(w) & = & \frac{1}{2}(3w^2 - 1) \\ P_2^1(w) & = & 3w(1 - w^2)^{1/2} \\ P_2^2(w) & = & 3 - 3w^2 \end{array}$$

Polinomios de Laguerre:

$$L_q(z) = e^z \frac{d^q}{dz^q} (e^{-z} z^q)$$

$$L_0(z) = 1, \quad L_1(z) = -z + 1, \quad L_2(z) = z^2 - 4z + 2, \quad L_3(z) = -z^3 + 9z^2 - 18z + 6$$

Polinomios asociados de Laguerre:

$$L_q^s(z) = \frac{d^s L_q(z)}{dz^s}$$

$$\begin{array}{lll} L_q^0(z) = L_q(z) & L_1^1(z) = -1 & L_2^1(z) = 2z - 4 \\ L_3^1(z) = -3z^2 + 18z - 18 & L_3^2(z) = -6z + 18 & L_3^3(z) = -6 \end{array}$$

5 El átomo de hidrógeno

Ecuación de Schrödinger en coordenadas esféricas:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2 \hbar^2} \hat{L}^2 \Rightarrow \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2mr^2} \hat{L}^2 + V(r)$$

Problema de dos partículas:

$$H = \frac{p_M^2}{2M} + \left[\frac{p_\mu^2}{2\mu} + V(q) \right], \quad M = m_1 + m_2, \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

El rotor rígido de dos partículas:

$$V = 0, \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Rightarrow E = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}, J = 0, 1, 2, \dots \quad \nu = 2(J+1)B, B = \hbar/8\pi^2 I$$

El átomo de hidrógeno:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{2}, \quad \psi(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi), l = 0, 1, 2, \dots, |m| \leq l$$

$$R_{n,l}(r) = r^l e^{-Zr/na} \sum_{j=0}^{n-l-1} b_j r^j, b_{j+1} = \frac{2Z}{na} \frac{(j+l+1-n)}{(j+1)(j+2l+2)} b_j, a = \hbar^2/\mu e^2$$

$$E = -\frac{Z^2 \mu e^4}{2n^2 \hbar^2}, \quad \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), R_H = \frac{e^2}{2ahc}$$

Si hacemos $\mu \approx m_e \Rightarrow a \approx a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0,5292 \text{Å}$ (radio de Bohr)
 Funciones de onda hidrogenoides reales:

$$\begin{aligned}
 \psi_{1s} &= \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/a} \\
 \psi_{2s} &= \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a} \right) e^{-Zr/2a} \\
 \psi_{2p_z} &= \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \cos \theta \\
 \psi_{2p_x} &= \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin \theta \cos \varphi \\
 \psi_{2p_y} &= \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin \theta \sin \varphi \\
 \psi_{3s} &= \frac{1}{81(3\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(27 - 18 \frac{Zr}{a} + 2 \frac{Z^2 r^2}{a^2} \right) e^{-Zr/3a} \\
 \psi_{3p_z} &= \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a} \right) r e^{-Zr/3a} \cos \theta \\
 \psi_{3p_x} &= \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a} \right) r e^{-Zr/3a} \sin \theta \cos \varphi \\
 \psi_{3p_y} &= \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a} \right) r e^{-Zr/3a} \sin \theta \sin \varphi \\
 \psi_{3d_{z^2}} &= \frac{1}{81(6\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} (3 \cos^2 \theta - 1) \\
 \psi_{3d_{xz}} &= \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi \\
 \psi_{3d_{yz}} &= \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi \\
 \psi_{3d_{x^2-y^2}} &= \frac{1}{81(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} \sin^2 \theta \cos 2\varphi \\
 \psi_{3d_{xy}} &= \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} \sin^2 \theta \cos \theta \sin 2\varphi
 \end{aligned}$$

6 Teoremas y principios de la mecánica cuántica

6.1 Definiciones y teoremas

6.1.1 Notación bracket

Definición 1 *notación bracket:*

$$\begin{aligned}
 \int \varphi_m^* \hat{A} \varphi_n d\tau &\equiv \langle \varphi_m | \hat{A} | \varphi_n \rangle \equiv (\varphi_m | \hat{A} | \varphi_n) \equiv \langle m | \hat{A} | n \rangle \equiv A_{mn} \\
 \int \varphi_m^* \varphi_n d\tau &\equiv \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle \equiv \langle m | n \rangle
 \end{aligned}$$

Identidades:

$$\left[\int \varphi_m^* \varphi_n d\tau \right]^* = \int \varphi_n^* \varphi_m d\tau \Rightarrow \langle m|n \rangle^* = \langle n|m \rangle$$

6.1.2 Operadores hermíticos

Definición 2

$$\int f^* \hat{A} g d\tau = \int g (\hat{A} f)^* d\tau$$

Teorema 1 Los valores propios de un operador hermítico son números reales.

$$\int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau = \int \Psi (\hat{A} \Psi)^* d\tau = \langle A \rangle = \langle A \rangle^*$$

Teorema 2 Las funciones propias de un operador hermítico son, o pueden escogerse, de modo que sean mutuamente ortogonales. $\hat{B}F = sF$, $\hat{B}G = tG$ siendo F y G funciones propias independientes de $\hat{B}$

$$\int F^* G d\tau \equiv \langle F|G \rangle = 0$$

Corolario 1 Si las funciones propias de un operador hermítico no son ortogonales, se pueden hacer ortogonales con las siguientes transformaciones: $\varphi_2 = G + cF$, $\varphi_1 = F$ donde c se calcula como sigue (ortogonalización de Schmidt):

$$c = - \int F^* G d\tau / \int F^* F d\tau \text{ de modo que } \int \varphi_i^* \hat{B} \varphi_j d\tau = \delta_{ij}$$

6.1.3 Desarrollo en términos de funciones propias

Definición 3 Consideremos un conjunto de funciones $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_i, \dots$. Decimos que las φ_i forman un conjunto completo si es posible desarrollar cualquier función f , que se comporta bien y que obedece las mismas condiciones límite que φ_i , como combinación lineal de las φ_i , de acuerdo con

$$f = \sum_i a_i \varphi_i \quad (1)$$

donde las a_i son constantes y se calculan así:

$$a_j = \int \varphi_j^* f d\tau \quad (2)$$

Corolario 2 El desarrollo de (1) se convierte en:

$$f = \sum_i \left[\int \varphi_i^* f d\tau \right] \varphi_i = \sum_i \langle \varphi_i | f \rangle \varphi_i \quad (3)$$

Teorema 3 El conjunto de todas las funciones propias de un operador hermítico forman un conjunto completo cuyos valores propios son reales.

Teorema 4 Sea φ_i el conjunto completo de funciones propias del operador hermítico $\hat{A}$; sea f una función que es función propia de $\hat{A}$; $\hat{A}f = kf$. Si f se expresa como combinación lineal de φ_i de acuerdo con (1), entonces los únicos coeficientes no nulos del desarrollo, a_i , son aquellos para los que φ_i tiene el valor propio k . (pueden ser varias φ_i las que tengan valor propio k debido a la degeneración.)

Definición 4 Notación ket: ecuación (3)

$$|f\rangle = \sum_i |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i | f \rangle = \sum_i |i\rangle \langle i | f \rangle$$

6.1.4 Funciones propias de operadores que conmutan

Teorema 5 Si existe un conjunto completo común de funciones propias para dos operadores lineales, entonces los operadores conmutan y viceversa.

Teorema 6 Sea $\hat{A}$ un operador hermítico con funciones propias $\varphi_i : \hat{A}\varphi_i = s_i\varphi_i$ y sea $\hat{B}$ un operador que conmuta con $\hat{A}$. Afirmamos que

$$B_{ij} = \int \varphi_i^* \hat{B} \varphi_j d\tau = 0 \quad \text{para } s_i \neq s_j$$

6.1.5 Paridad

Definición 5 Operador paridad: $\hat{\Pi}f(x, y, z) = f(-x, -y, -z)$

Corolario 3 $\hat{\Pi}^2 = \hat{1}$

Teorema 7 Los valores propios de $\hat{\Pi}$ son $+1$ y -1 y sus funciones propias son todas las funciones pares e impares que se comporten bien.

Corolario 4 Si el potencial $V(q)$ es una función par, el hamiltoniano $\hat{H}$ conmuta con $\hat{\Pi}$ y por lo tanto la función de estado debe ser una función par o impar

6.1.6 Medida y superposición de estados

Teorema 8 Sea $\hat{G}$ un operador que representa un observable físico y sean φ_i y g_i el conjunto de sus funciones propias y valores propios tal que $\hat{G}\varphi_i = g_i\varphi_i$. Sean $c_i(t)$ los coeficientes del desarrollo

$$\Psi(q, t) = \sum_i c_i(t) \varphi_i(q)$$

se cumple que

$$\langle G \rangle = \sum_i |c_i|^2 g_i = \sum_i P_{g_i} g_i$$

donde

$$|c_i|^2 = \left| \int \varphi_j^* \Psi d\tau \right|^2 = |\langle \varphi_j | \Psi \rangle|^2$$

representa la probabilidad de obtener el valor g_i en una medida de la propiedad G .

Corolario 5

$$\sum_i |c_i|^2 = 1$$

6.1.7 Funciones propias de posición

Definición 6 Se define la función etapa de Heaviside como:

$$H(x) = \begin{cases} 1, & x > 0 \\ 0, & x < 0 \\ 1/2, & x = 0 \end{cases}$$

Definición 7 Se define la función delta de Dirac como

$$\delta(x) = \frac{\partial H(x)}{\partial x}$$

Teorema 9 Los valores propios del operador posición $\hat{x}$ son cualquier número real a y sus funciones propias $\delta(x - a)$

6.2 postulados de la mecánica cuántica

Postulado 1 El estado de un sistema está descrito por una función Ψ de las coordenadas y el tiempo. Esta función, llamada función de estado (o función de onda), contiene toda la información que puede determinarse acerca del sistema. Además, postulamos que Ψ toma valores simples y es continua y cuadráticamente integrable. (Para los estados del continuo el requerimiento de integrabilidad se omite.)

Postulado 2 A todo observable físico le corresponde un operador hermítico lineal. Para encontrar este operador, escribimos la expresión mecano-clásica para el observable en términos de las coordenadas cartesianas y las componentes del momento lineal correspondiente, y entonces sustituimos cada coordenada x por el operador x y cada componente del momento p_x por el operador $-\hbar\partial/\partial x$.

Postulado 3 Los únicos valores posibles que pueden resultar de una medida del observable físico G son los valores propios g_i de la ecuación $\hat{G}\varphi_i = g_i\varphi_i$ donde $\hat{G}$ es el operador correspondiente a la propiedad G . Es preciso que las funciones propias φ_i se comporten bien.

Postulado 4 Si $\hat{G}$ es cualquier operador hermítico lineal que representa un observable físico, entonces las funciones propias φ_i de la ecuación de autovalores $\hat{G}\varphi_i = g_i\varphi_i$ forman un conjunto completo.

Postulado 5 Si $\Psi(q, t)$ es la función de estado normalizada de un sistema al tiempo t , entonces el valor promedio de un observable físico G en el instante t es

$$\langle G \rangle = \int \Psi^* \hat{G} \Psi d\tau$$

Postulado 6 La evolución con el tiempo del estado de un sistema no perturbado está dada por la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$$

donde $\hat{H}$ es el operador hamiltoniano (es decir, de energía) del sistema.

7 El método de variaciones

Teorema 10 Dado un sistema con un operador hamiltoniano $\hat{H}$, entonces si φ es cualquier función normalizada que se comporta bien y que satisface las condiciones límite del problema es cierto que

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau \geq E_0$$

donde E_0 es el valor verdadero del valor propio de energía más bajo de $\hat{H}$. Si φ no está normalizada se tiene

$$\frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau}{\int \varphi^* \varphi d\tau} \geq E_0$$

7.1 Funciones variacionales lineales

La función de prueba es del tipo:

$$\varphi = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_s f_s = \sum_{j=1}^s c_j f_j$$

Definimos la integral de solapamiento como:

$$S_{jk} = \int f_j^* f_k d\tau$$

y

$$H_{jk} = \int f_j^* \hat{H} f_k d\tau$$

entonces (ecuación secular)

$$\det(H_{ij} - S_{ij}W) = 0 \Rightarrow \begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}W & H_{12} - S_{12}W & \dots & H_{1n} - S_{1n}W \\ H_{21} - S_{21}W & H_{22} - S_{22}W & \dots & H_{2n} - S_{2n}W \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - S_{n1}W & H_{n2} - S_{n2}W & \dots & H_{nn} - S_{nn}W \end{vmatrix} = 0$$

que tiene n soluciones que son $E_0 \leq W_0, E_1 \leq W_1, \dots, E_{n-1} \leq W_{n-1}$

8 Teoría de perturbaciones

8.1 Teoría de perturbaciones para estados no degenerados

ecuación conocida: $\hat{H}^0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}$, ecuación desconocida: $\hat{H} \psi_n = (\hat{H}^0 + \lambda \hat{H}') \psi_n = E_n \psi_n$
 $\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots + \lambda^n \psi_n^{(n)}$
 $E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots + \lambda^n E_n^{(n)}$
 $(\hat{H}^0 + \lambda \hat{H}')(\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots + \lambda^n \psi_n^{(n)}) = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots + \lambda^n E_n^{(n)})(\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots + \lambda^n \psi_n^{(n)})$

Primera corrección:

$$E_n^{(1)} = \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau = \langle \psi_n^{(0)*} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle = H'_{nn}$$

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{\int \psi_m^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} = \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}$$

Segunda corrección:

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|H'_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

8.2 Teoría de perturbaciones para estados degenerados

ecuación sin perturbar: $\hat{H}^0 \psi_j^{(0)} = E_j^{(0)} \psi_j^{(0)}$ con $E_1^{(0)} = E_2^{(0)} = \dots = E_n^{(0)}$

ecuación perturbada: $\hat{H} \psi_j = (\hat{H}^0 + \lambda \hat{H}') \psi_j = E_j \psi_j$

límites:

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} E_j = E_j^{(0)}, \quad \lim_{\lambda \rightarrow 0} \psi_j = \sum_{i=1}^n c_j \psi_i^{(0)}, \quad i \leq j \leq n$$

Funciones correctas de orden cero para la perturbación:

$$\varphi_j^{(0)} = \sum_{i=1}^n c_j \psi_i^{(0)}, \quad i \leq j \leq n$$

Ecuación secular:

$$\det(H'_{ij} - \delta_{mi} E_j^{(1)}) = 0 \Rightarrow \begin{vmatrix} H'_{11} - E_j^{(1)} & H'_{12} & \dots & H'_{1n} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_j^{(1)} & \dots & H'_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H'_{n1} & H'_{n2} & \dots & H'_{nn} - E_j^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

que tiene n soluciones que son $E_0^{(1)}, E_1^{(1)}, \dots, E_n^{(1)}$ Los coeficiente c_i se determinan con el sistema

$$\begin{aligned} (H'_{11} - E_j^{(1)})c_1 + H'_{12}c_2 + \dots + H'_{1n}c_n &= 0 \\ H'_{21}c_1 + (H'_{22} - E_j^{(1)})c_2 + \dots + H'_{2n}c_n &= 0 \\ &\dots \\ H'_{n1}c_1 + H'_{n2}c_2 + \dots + (H'_{nn} - E_j^{(1)})c_n &= 0 \end{aligned}$$

y se normaliza:

$$\sum_{k=1}^n |c_k|^2 = 1$$

y corrección de la función de onda perturbada de primer orden:

$$\psi_j^{(1)} = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \psi_k^{(0)}, \quad a_k = \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}' | \varphi_j^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}, \quad k > n, \quad 1 \leq j \leq n$$

y de la energía de segundo orden:

$$E_j^{(2)} = \sum_{k > n} \frac{|\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}' | \varphi_j^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}, \quad 1 \leq j \leq n$$