

NOTE 2

Brief Review of Molecular Quantum Mechanics

Quantum Chemistry & Molecular Modeling Group

Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Físico-Química,
Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

1 Molecular Quantum States

2 Método de Perturbación

El método de perturbaciones permite construir soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger,

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (1)$$

a partir de las soluciones de un sistema modelo,

$$\hat{H}^{(0)}\psi^{(0)} = E^{(0)}\psi^{(0)}, \quad (2)$$

bajo el supuesto que ambos Hamiltonianos están relacionados de la siguiente forma:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{V}, \quad (3)$$

donde \hat{V} es la perturbación y λ es el parámetro de acoplamiento.

Existen varias formulaciones del método de perturbaciones. Aquí se presentará la formulación conocida con el nombre de Rayleigh-Schrödinger, cuyo punto de partida consiste en suponer que tanto la función de onda perturbada como la energía perturbada pueden ser aproximadas mediante una serie de potencias a partir del sistema modelo:

$$\psi = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \psi^{(k)}, \quad (4)$$

$$E = E^{(0)} + \Delta E = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E^{(k)}. \quad (5)$$

Reemplazando (5) en (1), teniendo en cuenta (3), se obtiene la fórmula

$$\left[\hat{H}^{(0)} - E^{(0)} + \lambda\hat{V} - \Delta E \right] \psi = 0. \quad (6)$$

Otro supuesto del método de Rayleigh-Schrödinger es la *condición de normalización intermedia*

$$\langle \psi^{(0)} | \psi \rangle = 1, \quad (7)$$

la cual, a partir de (4), permite garantizar que todas las correcciones $\psi^{(k)}$, con $k > 0$, son ortogonales a la función de onda modelo:

$$\langle \psi^{(0)} | \psi^{(k)} \rangle = 0. \quad (8)$$

Sustituyendo (4) y (5) en (1),

$$\sum_{k=0}^{\infty} \hat{H}^{(0)} \psi^{(k)} \lambda^k + \sum_{k=1}^{\infty} \hat{V} \psi^{(k-1)} \lambda^k = \sum_{k=0}^{\infty} \left(\sum_{l=0}^{\infty} E^{(k-l)} \psi^{(l)} \right) \lambda^k. \quad (9)$$

Obviamente, para $k = 0$ se recupera (1). Para $k > 0$ se obtiene

$$\left[E^{(0)} - \hat{H}^{(0)} \right] \psi^{(k)} = \hat{V} \psi^{(k-1)} - \sum_{l=0}^{k-1} E^{(k-l)} \psi^{(l)}. \quad (10)$$

A partir de este resultado, podemos escribir explícitamente las primeras ecuaciones:

$$\left[E^{(0)} - \hat{H}^{(0)} \right] \psi^{(1)} = \hat{V} \psi^{(0)} - E^{(1)} \psi^{(0)}, \quad (11)$$

$$\left[E^{(0)} - \hat{H}^{(0)} \right] \psi^{(2)} = \hat{V} \psi^{(1)} - E^{(1)} \psi^{(1)} - E^{(2)} \psi^{(0)}, \quad (12)$$

$$\left[E^{(0)} - \hat{H}^{(0)} \right] \psi^{(3)} = \hat{V} \psi^{(2)} - E^{(1)} \psi^{(2)} - E^{(2)} \psi^{(1)} - E^{(3)} \psi^{(0)}, \quad (13)$$

Por otro lado, introduciendo el *operador resolvente* \hat{G} de forma tal que para cualquier función de onda ψ se cumple

$$\hat{G} \left[E^{(0)} - \hat{H}^{(0)} \right] \psi = \psi - \langle \psi^{(0)} | \psi \rangle \psi^{(0)}. \quad (14)$$

Es decir, \hat{G} es el inverso de $E^{(0)} - \hat{H}^{(0)}$ sobre el complemento ortogonal de $\psi^{(0)}$. Usando la relación de completitud del sistema modelo

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left| \psi_n^{(0)} \right\rangle \left\langle \psi_n^{(0)} \right| = \hat{I}, \quad (15)$$

a partir de (14) el operador resolvente puede ser escrito de la siguiente forma:

$$\hat{G} = \sum_{m \neq n}^{\infty} \frac{\left| \psi_m^{(0)} \right\rangle \left\langle \psi_m^{(0)} \right|}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \quad (16)$$

donde por definición

$$\hat{G} \psi^{(0)} = 0. \quad (17)$$

Aplicando (16) a (10), se obtiene

$$\psi^{(k)} = \hat{G} \hat{V} \psi^{(k-1)} - \sum_{l=1}^{k-1} E^{(k-l)} \hat{G} \psi^{(l)}, \quad (18)$$

la cual es una fórmula iterativa para calcular la corrección $\psi^{(k)}$ a la función de onda, a partir de los órdenes anteriores. Las correcciones a la energía se obtienen proyectando (16) sobre $\psi^{(0)}$:

$$\langle \psi^{(0)} | \left[E^{(0)} - \hat{H}^{(0)} \right] \psi^{(k)} \rangle = \langle \psi^{(0)} | \hat{V} | \psi^{(k-1)} \rangle - \sum_{l=0}^{k-1} E^{(k-l)} \langle \psi^{(0)} | \psi^{(l)} \rangle. \quad (19)$$

Luego, recordando la ecuación de Schrödinger para el sistema modelo, el lado izquierdo de la fórmula anterior es cero. Por otro lado, la condición de normalización intermedia impone que los únicos términos que contribuyen a la suma son aquellos con $l = 0$. Por lo tanto,

$$E^{(k)} = \left\langle \psi^{(0)} | \hat{V} | \psi^{(k-1)} \right\rangle. \quad (20)$$

Si se define

$$V_{nm} = \left\langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_m^{(0)} \right\rangle, \quad (21)$$

entonces a partir de (18) y (20), las correcciones a primer y segundo orden quedan expresadas de la siguiente forma:

$$E_n^{(1)} = V_{nn}, \quad (22)$$

$$\psi_n^{(1)} = \hat{G} \hat{V} \psi_n^{(0)}, \quad (23)$$

$$E_n^{(2)} = \left\langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(1)} \right\rangle = \left\langle \psi_n^{(0)} | \hat{G} \hat{V} | \psi_n^{(0)} \right\rangle = \sum_{m \neq n}^{\infty} \frac{V_{nm} V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \quad (24)$$

$$\psi_n^{(2)} = \hat{G} \hat{V} \psi_n^{(1)} - E_n^{(1)} \hat{G} \psi_n^{(0)}. \quad (25)$$

Problems

1.1