

Análisis sobre métodos perturbativos en mecánica cuántica: Brillouin–Wigner y Dalgarno–Lewis

Ortiz. Jose

Universidad de Antioquia (UdeA)

25 de agosto de 2025

Resumen

Se presenta un análisis comparativo de tres formulaciones de la teoría de perturbaciones independiente del tiempo en mecánica cuántica: Rayleigh–Schrödinger (RS), Brillouin–Wigner (BW) y Dalgarno–Lewis (DL). Se desarrollan sus fundamentos y se obtienen las primeras correcciones de autofunciones y energías asociadas al Hamiltoniano del sistema. Los métodos RS y BW requieren series infinitas que deben truncarse, de modo que la precisión depende de los recursos disponibles. En particular, BW implica una solución autorreferencial que demanda conocer las autoenergías de forma iterativa. Finalmente, se aplican los tres métodos al efecto Stark, encontrando que BW resulta más preciso que RS en todos los órdenes de truncamiento. Se encuentra que al aumentar el número de elementos en las sumatorias paulatimamente los términos de órdenes superiores dejan de contribuir a la corrección. En conjunto, los tres proporcionan buenas aproximaciones, constituyendo herramientas útiles para sistemas cuánticos sin solución analítica exacta.

1. Introducción

La teoría de perturbaciones en mecánica cuántica (MC) es fundamental para el estudio de sistemas cuya solución exacta de la ecuación de Schrödinger (ES) no es posible. Anteriormente, su aplicación se limitaba al cálculo de pocos términos de bajo orden; sin embargo, con los diversos avances, las computadoras han permitido evaluar órdenes superiores, lo que brinda la posibilidad de que, al desarrollar nuevos métodos perturbativos, se alcancen mejores aproximaciones para los sistemas cuánticos [5].

Existen diversas formas de presentar la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo; algunas de estas son las de Rayleigh–Schrödinger (RS), Brillouin–Wigner (BW) y Dalgarno–Lewis (DL).

Cada una presenta características y diferencias que pueden resultar más efectivas que las demás, dependiendo del sistema a tratar. Con el propósito de mostrar sus particularidades y ventajas, en este trabajo se desarrollarán las correcciones en los diferentes órdenes de las energías y de los estados (para perturbaciones independientes del tiempo). Asimismo, se presentará una discusión acerca de la interdependencia que puede existir entre dichas teorías.

Para evidenciar la efectividad de estos métodos, se analizará el problema de un oscilador armónico sujeto a un potencial lineal unidimensional, comparando las diferentes correcciones tanto de la energía como de los estados.

2. Metodología

Para desarrollar una teoría perturbativa, se parte de un sistema sobre el cual se conoce inicialmente un conjunto de autofunciones y otro de autoenergías. Una vez obtenido esto, se puede suponer que la presencia de una perturbación sobre el sistema inicial produce una variación en los estados, lo que genera, a su vez, un cambio en las autofunciones asociadas. Suponiendo que la solución a la ecuación de Schrödinger admita una expansión en serie de potencias, es posible encontrar relaciones entre las correcciones de las autoenergías y las autofunciones de diferentes órdenes. Sin embargo, en principio, la expansión no debe restringirse a una forma específica. De este modo, las relaciones entre las diferentes correcciones estarán condicionadas por la elección de la expansión de la solución.

El estado cuántico Ψ que describe al sistema viene regido por la ecuación de Schrödinger (representada en posición):

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (1)$$

Donde \hat{H} es el hamiltoniano total del sistema. Usualmente se presenta una perturbación (mediante un campo) que permite separarlo en dos partes. Sea H^0 el hamiltoniano del sistema sin perturbar y $H^1 = V$ la perturbación. Así el hamiltoniano completo y la ES para los estados estacionarios serían respectivamente:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1, \quad \hat{H}_0 |\varphi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\varphi_n^{(0)}\rangle. \quad (2)$$

Donde λ es el parámetro de la perturbación. La teoría de Rayleigh–Schrödinger considera expansiones en

potencias de λ para las autoenergías y los autoestados respecto a \hat{H} :

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots, \quad (3)$$

$$|\varphi_n\rangle = |\varphi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\varphi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\varphi_n^{(2)}\rangle + \dots$$

Las primeras correcciones para las energía son:

$$E_n^{(1)} = \langle \varphi_n^{(0)} | \hat{H}^1 | \varphi_n^{(0)} \rangle, \quad (4)$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \varphi_m^{(0)} | \hat{H}^1 | \varphi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}.$$

Además las primeras correcciones de las autoestados son [8, Sec. 5.1]

$$|\varphi_n\rangle = |\varphi_n^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} \frac{\langle \varphi_m^{(0)} | \hat{H}^1 | \varphi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\varphi_m^{(0)}\rangle$$

$$+ \lambda^2 \left[\sum_{m \neq n} \sum_{k \neq n} \frac{\langle \varphi_m^{(0)} | \hat{H}^1 | \varphi_k^{(0)} \rangle \langle \varphi_k^{(0)} | \hat{H}^1 | \varphi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} |\varphi_m^{(0)}\rangle \right.$$

$$- \sum_{m \neq n} \frac{\langle \varphi_m^{(0)} | \hat{H}^1 | \varphi_n^{(0)} \rangle \langle \varphi_n^{(0)} | \hat{H}^1 | \varphi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} |\varphi_m^{(0)}\rangle$$

$$\left. - \frac{1}{2} \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \varphi_m^{(0)} | \hat{H}^1 | \varphi_n^{(0)} \rangle|^2}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} |\varphi_n^{(0)}\rangle \right] + \mathcal{O}(\lambda^3). \quad (5)$$

Sin embargo este metodo es util ver que se pueden desarrollar otras formas de expansión. Como lo son DL y BW, que tienen sus ventajas

2.1. Método Brillouin-Wigner

El método de BW tiene similitudes con la teoría clásica [1]. Considerando nuevamente la ecuación (2) pero en este caso para los autoestados de \hat{H}

$$\hat{H}|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle \quad (6)$$

Se puede escribir usando (2) de la forma

$$(E_n - \hat{H}^0)|\varphi_n\rangle = \lambda \hat{H}^1 |\varphi_n\rangle \quad (7)$$

Lo cual permite ver la proyección del estado exacto sobre el estado sin perturbar

$$(E_\mu - E_m^{(0)})\langle \varphi_m^{(0)} | \varphi_\mu \rangle = \lambda \langle \varphi_m^{(0)} | \hat{H}^1 | \varphi_\mu \rangle \quad (8)$$

Tomando la siguiente normalización $\langle \varphi_\mu^{(0)} | \varphi_\mu \rangle = 1$ se puede concluir que al tener terminos no nulos de orden superior en la teoria de perturbación el autoestado μ -esimo no está normalizado a la unidad. Por tanto la solución exacta se puede encontrar usando la ecuación 2.27 y la condición de normalización

$$|\varphi_\mu\rangle = \sum_m |\varphi_m^{(0)}\rangle \langle \varphi_m^{(0)} | \varphi_\mu \rangle$$

$$= |\varphi_\mu^{(0)}\rangle \langle \varphi_\mu^{(0)} | \varphi_\mu \rangle + \sum_{m \neq \mu} |\varphi_m^{(0)}\rangle \langle \varphi_m^{(0)} | \varphi_\mu \rangle \quad (9)$$

$$= |\varphi_\mu^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{m \neq \mu} |\varphi_m^{(0)}\rangle \frac{\langle \varphi_m^{(0)} | \hat{H}^1 | \varphi_\mu \rangle}{E_\mu - E_m^{(0)}}$$

Además, fijando $m = \mu$ en la ecuación (6), se encuentra que la energía está dada por

$$E_\mu = E_\mu^{(0)} + \lambda \langle \varphi_\mu^{(0)} | \hat{H}^1 | \varphi_\mu \rangle$$

$$= E_\mu^{(0)} + \lambda \langle \varphi_\mu^{(0)} | \hat{H}^1 | \varphi_\mu^{(0)} \rangle$$

$$+ \lambda^2 \sum_{m \neq \mu} \frac{\langle \varphi_\mu^{(0)} | \hat{H}^1 | \varphi_m^{(0)} \rangle \langle \varphi_m^{(0)} | \hat{H}^1 | \varphi_\mu^{(0)} \rangle}{E_\mu - E_m^{(0)}} \quad (10)$$

$$+ \lambda^3 \sum_{\substack{j \neq \mu \\ m \neq \mu}} \frac{\langle \varphi_\mu^{(0)} | \hat{H}^1 | \varphi_j^{(0)} \rangle \langle \varphi_j^{(0)} | \hat{H}^1 | \varphi_m^{(0)} \rangle}{E_\mu - E_j^{(0)}} \frac{\langle \varphi_m^{(0)} | \hat{H}^1 | \varphi_\mu^{(0)} \rangle}{E_\mu - E_m^{(0)}}$$

$$\times \langle \varphi_m^{(0)} | \hat{H}^1 | \varphi_\mu^{(0)} \rangle + \dots$$

Estas son las expresiones basicas acerca de la teoria de BW. Hay que notar que tanto el estado como la energia exacta dependen de forma implicita de E_μ . Si esta se llegara a expandir en serie de potencias, como en , se recuperaria las expresiones usuales de la teoria de RS [4]. Sin embargo hay una diferencia crucial en el comportamiento de la convergencia dependiendo de los sistemas a tratar. Si la perturbación es pequeña la teoria de RS es buena en su comportamiento. Sin embargo, tiene problemas en casos en que no se cumpla $\lambda \ll 1$ o en el caso de que haya degeneración, pues habría problemas de convergencia de tipo $1/(E_\mu^0 - E_m^0)$ debido a las singularidades

Al existir este problema, surge naturalmente la pregunta ¿como se encuentra una solución? para esto se puede pensar en reescribir (10) como

$$f(E_n) \equiv E_n - E_n^{(0)} - K(E_n) = 0 \quad (11)$$

Donde $K(E)$ representa los términos de la sumatoria (despreciando $\mathcal{O}(\lambda^3)$). Con esto solo queda aplicar herramientas computacionales para la solución de estos sistemas que en multiples casos no son lineales [2]

Por otra parte los metodos presentados con anterioridad requieren de sumatorias problematicas las cuales en algún momento hay que truncar. Así, nace un método alternativo que permite suprimir las sumatorias y la necesidad de aproximar la correccion de los distintos ordenes.

2.2. Método Dalgarno-Lewis

Este método, a diferencia del método RS, requiere otra suposición sobre la expansión de las autoestados. En particular (trabajando en una base de posiciones) es similar al método de perturbación logarítmica (PL) [9] en el cual se supone

$$\varphi_n(x) = e^{S_n(x)}, \quad (12)$$

lo cual implica

$$\varphi_n'(x) = S_n'(x) e^{S_n(x)},$$

$$\varphi_n''(x) = [S_n''(x) + (S_n'(x))^2] e^{S_n(x)}. \quad (13)$$

La ecuación de Schrödinger ES estacionaria se puede reescribir

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \varphi_n''(x) + V(x) \varphi_n(x) = E_n \varphi_n(x), \quad (14)$$

Donde $V = V_0 + \lambda V_1$. Al reemplazar (13) en (14) y reemplazar se llegaría a la ecuación de Riccati

$$S_n''(x) + [S_n'(x)]^2 = \frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E] \quad (15)$$

Se supone una solución de forma analoga a la ecuación (3)

$$S_n(x) = S_n^{(0)}(x) + \lambda S_n^{(1)}(x) + \lambda^2 S_n^{(2)}(x) + \dots \quad (16)$$

Lo cual lleva rapidamente a

$$\begin{aligned} & (S_n^{(0)''} + \lambda S_n^{(1)''} + \lambda^2 S_n^{(2)''}) \\ & + \left[(S_n^{(0)'})^2 + 2\lambda S_n^{(0)'} S_n^{(1)'} + \lambda^2 (2S_n^{(0)'} S_n^{(2)'} + (S_n^{(1)'})^2) \right] \\ & = \frac{2m}{\hbar^2} (V_0(x) + \lambda V_1(x) - E_n^{(0)} - \lambda E_n^{(1)} - \lambda^2 E_n^{(2)}) + \mathcal{O}(\lambda^3). \end{aligned}$$

Que al comparar por termino a termino

$$\begin{aligned} \lambda^0 : & S_n^{(0)''} + (S_n^{(0)'})^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (V_0(x) - E_n^{(0)}), \\ \lambda^1 : & S_n^{(1)''} + 2S_n^{(0)'} S_n^{(1)'} = \frac{2m}{\hbar^2} (V_1(x) - E_n^{(1)}), \\ \lambda^2 : & S_n^{(2)''} + 2S_n^{(0)'} S_n^{(2)'} = \frac{2m}{\hbar^2} (-E_n^{(2)}) - (S_n^{(1)'})^2. \end{aligned} \quad (17)$$

Del termino lineal en λ se puede suponer un antzats $S_n^0 \equiv \ln \varphi_n^0$

$$S_n^{(0)''}(x) + (S_n^{(0)'}(x))^2 = \frac{\varphi_n^{(0)''}(x)}{\varphi_n^{(0)}(x)} \quad (18)$$

Al comparar (18) con (17) del orden 0 se encuentra que es una solución. Reemplazando en (12)

$$\begin{aligned} \varphi_n(x) &= e^{S_n^{(0)}(x)} e^{\lambda S_n^{(1)}(x) + \lambda^2 S_n^{(2)}(x) + \dots} \\ &= e^{S_n^{(0)}(x)} \left[1 + (\lambda S_n^{(1)}(x) + \lambda^2 S_n^{(2)}(x) + \dots) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} (\lambda S_n^{(1)}(x) + \lambda^2 S_n^{(2)}(x) + \dots)^2 + \dots \right] \\ &= e^{S_n^{(0)}(x)} \left[1 + \lambda S_n^{(1)}(x) \right. \\ &\quad \left. + \lambda^2 (S_n^{(2)}(x) + \frac{1}{2} S_n^{(1)2}(x)) + \dots \right] \end{aligned} \quad (19)$$

Por tanto se puede realizar una correspondencia directa $\varphi_n^{(1)} = \varphi_n^{(0)} S_n^{(1)}$. Analogamente para los demás ordenes. Hay que notar lo siguiente

$$\begin{aligned} H_0 \varphi_n^{(1)} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\varphi_n^{(0)''} S_n^{(1)} + 2\varphi_n^{(0)'} S_n^{(1)'} + \varphi_n^{(0)} S_n^{(1)''} \right) \\ &\quad + V_0 \varphi_n^{(0)} S_n^{(1)} \\ &= E_n^{(0)} \varphi_n^{(0)} S_n^{(1)} - \frac{\hbar^2}{2m} \left(2\varphi_n^{(0)'} S_n^{(1)'} + \varphi_n^{(0)} S_n^{(1)''} \right) \\ &= E_n^{(0)} \varphi_n^{(1)} - \frac{\hbar^2}{2m} \varphi_n^{(0)} \left(S_n^{(1)''} + 2S_n^{(0)'} S_n^{(1)'} \right) \\ &= E_n^{(0)} \varphi_n^{(1)} - \varphi_n^{(0)} (V_1 - E_n^{(1)}). \end{aligned}$$

Al reescribirla quedará

$$(H_0 - E_n^{(0)}) \varphi_n^{(1)}(x) = (E_n^{(1)} - V_1(x)) \varphi_n^{(0)}(x). \quad (20)$$

Que se puede deducir de la relación fundamental (6) mostrando así, que la teoría (DL) es independiente de la teoría RS . Por otro lado, se puede de forma analoga calcular para el segundo orden. sea

$$T = S_n^{(2)} + \frac{1}{2} (S_n^{(1)})^2,$$

$$\begin{aligned} T'' + 2S_n^{(0)'} T' &= -\frac{\hbar^2}{2m} E_n^{(2)} - (S_n^{(1)'})^2 + (S_n^{(1)'})^2 \\ &\quad + S_n^{(1)} S_n^{(1)''} + 2S_n^{(0)'} S_n^{(1)} S_n^{(1)'} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} E_n^{(2)} + S_n^{(1)} (S_n^{(1)''} + 2S_n^{(0)'} S_n^{(1)'}) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} E_n^{(2)} + \frac{\hbar^2}{2m} S_n^{(1)} (V_1 - E_n^{(1)}). \end{aligned}$$

Realizando las asignaciones correspondientes a las correcciones de los órdenes anteriores se encuentra que

$$\begin{aligned} H_0 \varphi_n^{(2)} &= -\frac{\hbar^2}{2m} (\varphi_n^{(0)''} T + 2\varphi_n^{(0)'} T' + \varphi_n^{(0)} T'') + V_0 \varphi_n^{(0)} T \\ &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \varphi_n^{(0)''} + V_0 \varphi_n^{(0)} \right) T - \frac{\hbar^2}{2m} (2\varphi_n^{(0)'} T' + \varphi_n^{(0)} T'') \\ &= E_n^{(0)} \varphi_n^{(2)} - \frac{\hbar^2}{2m} \varphi_n^{(0)} (T'' + 2S_n^{(0)'} T') \\ &= E_n^{(0)} \varphi_n^{(2)} - \frac{\hbar^2}{2m} \varphi_n^{(0)} \left(-\frac{2m}{\hbar^2} E_n^{(2)} + \frac{2m}{\hbar^2} S_n^{(1)} (V_1 - E_n^{(1)}) \right) \\ &= E_n^{(0)} \varphi_n^{(2)} + E_n^{(2)} \varphi_n^{(0)} - S_n^{(1)} (V_1 - E_n^{(1)}) \varphi_n^{(0)}. \end{aligned}$$

Por tanto se llega a

$$(H_0 - E_n^{(0)}) \varphi_n^{(2)}(x) = (E_n^{(1)} - V_1(x)) \varphi_n^{(1)}(x) + E_n^{(2)} \varphi_n^{(0)}(x). \quad (21)$$

Esta a su vez se pudo deducir de (6) expandiendo por series y agrupando los terminos de diferentes ordenes de λ concluyendo así que es una teoría excluyente de las otras. La ecuación diferencial para $S_n^{(1)}$ se puede reescribir (por la teoría de ecuaciones diferenciales, multiplicando por el factor integrante) de la forma

$$\begin{aligned} & [\varphi_n^{(0)}(x)]^2 S_n^{(1)''}(x) + 2[\varphi_n^{(0)}(x)]^2 S_n^{(0)'}(x) S_n^{(1)'}(x) \\ &= \frac{2m}{\hbar^2} [\varphi_n^{(0)}(x)]^2 [V_1(x) - E_n^{(1)}] \end{aligned}$$

$$\frac{d}{dx} \left([\varphi_n^{(0)}(x)]^2 S_n^{(1)'}(x) \right) = \frac{2m}{\hbar^2} [\varphi_n^{(0)}(x)]^2 [V_1(x) - E_n^{(1)}]$$

Por lo tanto al integrar

$$\begin{aligned} S_n^{(1)'}(x) &= \frac{[\varphi_n^{(0)}(a)]^2 S_n^{(1)'}(a)}{[\varphi_n^{(0)}(x)]^2} \\ &\quad + \frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{[\varphi_n^{(0)}(x)]^2} \int_a^x [\varphi_n^{(0)}(x')]^2 (V_1(x') - E_n^{(1)}) dx', \end{aligned}$$

$$S_n^{(1)}(x) = C_1 \int_b^x \frac{d\xi}{[\varphi_n^{(0)}(\xi)]^2} - \frac{2m}{\hbar^2} \int_b^x \frac{1}{[\varphi_n^{(0)}(\xi)]^2} \left[\int_\xi^a [\varphi_n^{(0)}(x')]^2 (V_1(x') - E_n^{(1)}) dx' \right] d\xi + C_2$$

Hay que tener en cuenta que el desarrollo de esta teoría se puede dar en términos de un operador, el cual se presenta en [7, Cap. 14]. Su relación fundamental es

$$[F_n, H_0] \varphi_n \equiv (F_n H_0 - H_0 F_n) \varphi_n = (V_1 - E_n^{(1)}) \varphi_n. \quad (22)$$

Claramente, se puede encontrar una forma para los elementos diagonales y no diagonales. Usando la condición de que $H_0 = H_0^\dagger$, para los elementos diagonales se tiene

$$\begin{aligned} \langle \varphi_n^{(0)} | [F_n, H_0] | \varphi_n^{(0)} \rangle &= \langle \varphi_n^{(0)} | F_n E_n^{(0)} - E_n^{(0)} F_n | \varphi_n^{(0)} \rangle \\ &= 0 \\ &= \langle \varphi_n^{(0)} | (V_1 - E_n^{(1)}) | \varphi_n^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (23)$$

Para elementos no diagonales ($m \neq n$) se obtiene, contrayendo $\langle \varphi_m^{(0)} |$, que a partir de la relación fundamental se obtiene

$$\begin{aligned} \langle \varphi_m^{(0)} | [F_n, H_0] | \varphi_n^{(0)} \rangle &= \langle \varphi_m^{(0)} | (V_1 - E_n^{(1)}) | \varphi_n^{(0)} \rangle \\ &= \langle \varphi_m^{(0)} | V_1 | \varphi_n^{(0)} \rangle - E_n^{(1)} \delta_{mn} \end{aligned} \quad (24)$$

Claramente para el caso de $m \neq n$ proporcionaría una ecuación para F_n

$$\langle \varphi_m^{(0)} | F_n | \varphi_n^{(0)} \rangle = \frac{\langle \varphi_m^{(0)} | V_1 | \varphi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (25)$$

El beneficio de esta ecuación se puede mostrar con lo siguiente; considerando el cambio de de segundo orden usando la relación de completez.

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \sum_{m \neq n} \frac{\langle \varphi_n^{(0)} | V_1 | \varphi_m^{(0)} \rangle \langle \varphi_m^{(0)} | V_1 | \varphi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \\ &= \sum_{m \neq n} \langle \varphi_n^{(0)} | V_1 | \varphi_m^{(0)} \rangle \langle \varphi_m^{(0)} | F_n | \varphi_n^{(0)} \rangle \\ &= \langle \varphi_n^{(0)} | V_1 F_n | \varphi_n^{(0)} \rangle \end{aligned}$$

Esto muestra el uso de F_n en el contexto de ahorrarnos sumas infinitas (aunque haya que realizar una integral). Análogamente, la corrección a orden uno del estado viene dada por

$$\begin{aligned} |\varphi_n^{(1)}\rangle &= \sum_{m \neq n} \frac{\langle \varphi_m^{(0)} | V_1 | \varphi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\varphi_m^{(0)}\rangle \\ &= \sum_{m \neq n} |\varphi_m^{(0)}\rangle \langle \varphi_m^{(0)} | F_n | \varphi_n^{(0)} \rangle \end{aligned}$$

Como se cumple que

$$\sum_{m \neq n} |\varphi_m\rangle \langle \varphi_m | F_n | \varphi_n \rangle = F_n |\varphi_n\rangle - \langle \varphi_n | F_n | \varphi_n \rangle |\varphi_n\rangle,$$

entonces la primera corrección queda de la forma

$$|\varphi_n^{(1)}\rangle = (F_n - \langle \varphi_n | F_n | \varphi_n \rangle) |\varphi_n\rangle.$$

Por ultimo, hay que notar que se puede establecer una relación entre $S_n^{(1)}$ y F_n .

Para

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

(en base de posición), y $F_n(x)$ una función de x , el conmutador se escribe como

$$[F_n, H_0] = \left[F_n, -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right]$$

ya que $[F_n, V(x)] = 0$. Calculando el efecto sobre una función arbitraria $\phi(x)$:

$$\left[F_n, -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right] \phi = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(F_n \frac{d^2 \phi}{dx^2} - \frac{d^2 (F_n \phi)}{dx^2} \right).$$

Expandiendo la segunda derivada:

$$\frac{d^2 (F_n \phi)}{dx^2} = \frac{d^2 F_n}{dx^2} \phi + 2 \frac{dF_n}{dx} \frac{d\phi}{dx} + F_n \frac{d^2 \phi}{dx^2}.$$

Por lo tanto:

$$[F_n, H_0] \phi = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2 F_n}{dx^2} \phi + 2 \frac{dF_n}{dx} \frac{d\phi}{dx} \right).$$

Aplicando a $\phi = \varphi_n$:

$$[F_n, H_0] \varphi_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\varphi_n \frac{d^2 F_n}{dx^2} + 2 \frac{dF_n}{dx} \frac{d\varphi_n}{dx} \right).$$

Igualando al lado derecho de la ecuación del conmutador (según el texto):

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\varphi_n \frac{d^2 F_n}{dx^2} + 2 \frac{dF_n}{dx} \frac{d\varphi_n}{dx} \right) = (h(x) - E_n^{(1)}) \varphi_n. \quad (26)$$

Multiplicando ambos lados por $\frac{2m}{\hbar^2}$:

$$\varphi_n \frac{d^2 F_n}{dx^2} + 2 \frac{dF_n}{dx} \frac{d\varphi_n}{dx} = \frac{2m}{\hbar^2} (h(x) - E_n^{(1)}) \varphi_n.$$

Esto es exactamente la ecuación que satisface $S_n^{(1)}$. Por tanto esto ayudará a encontrar correcciones por diferentes ordenes.

3. Problema: Efecto Stark

El efecto Stark constituye un fenómeno fundamental en la física atómica y molecular, caracterizado por el desplazamiento y/o la división de los niveles de energía cuando un sistema es sometido a un campo eléctrico

externo [3]. Este problema resulta de particular interés, pues aparece en diversos contextos físicos y permite contrastar ventajas y limitaciones de distintos métodos perturbativos [6].

El Hamiltoniano no perturbado del átomo de hidrógeno está dado por

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r},$$

donde las unidades atómicas se definen de modo que la constante de Bohr toma la forma

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2},$$

y las energías se expresan en unidades de Hartree.

Para analizar las correcciones sobre el estado fundamental, se considera la función de onda en representación de posición:

$$\psi_{100}^{(0)}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}. \quad (27)$$

Al introducir un campo eléctrico uniforme orientado en la dirección z , la perturbación toma la forma

$$H^{(1)} = Fz = Fr \cos \theta. \quad (28)$$

La primera corrección a la energía puede evaluarse directamente debido a la simetría de la perturbación y la función base, resultando en

$$E_0^{(1)} = \langle \psi_{100}^{(0)} | H' | \psi_{100}^{(0)} \rangle = F \int |\psi_{100}^{(0)}|^2 r \cos \theta dV = 0.$$

3.1. Método de Rayleigh–Schrödinger (RS)

En el formalismo de Rayleigh–Schrödinger (RS), la primera corrección al estado fundamental se expresa como

$$\psi_0^{(1)} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \psi_n^{(0)} | H' | \psi_{100}^{(0)} \rangle}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \psi_n^{(0)},$$

donde la suma se realiza sobre todos los estados excitados ($n > 1$). Para el hidrógeno, sólo contribuyen los estados con $l = 1$ y $m = 0$, debido a las reglas de selección dipolar. Así, se considera que

$$\psi_{n10}^{(0)}(\vec{r}) = R_{n1}(r) Y_{10}(\theta, \phi), \quad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta.$$

El cálculo de los elementos de matriz se descompone en una parte angular y otra radial:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{n10}(0) | z | \psi_{100}(0) \rangle &= \left[\int_0^\infty R_{n1}(r) R_{10}(r) r^3 dr \right] \\ &\times \left[\int Y_{10}^* \cos \theta Y_{00} d\Omega \right]. \end{aligned}$$

La parte angular se evalúa como

$$\begin{aligned} \int Y_{10}^* \cos \theta Y_{00} d\Omega &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int \cos^2 \theta d\Omega \\ &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \cdot \frac{4\pi}{3} \\ &= \frac{\sqrt{3}}{3}. \end{aligned}$$

En cuanto a la parte radial, definida como I_n , se tiene

$$I_n = \frac{8}{n^3} \sqrt{\frac{(n-2)!}{(n+1)!}} \int_0^\infty r^4 e^{-r(1+\frac{1}{n})} L_{n-2}^3\left(\frac{2r}{n}\right) dr,$$

lo cual, tras un cambio de variable, se reescribe como

$$I_n = \frac{n}{4} \sqrt{\frac{(n-2)!}{(n+1)!}} \int_0^\infty \rho^4 e^{-\frac{n+1}{2}\rho} L_{n-2}^3(\rho) d\rho.$$

Así, la corrección a primer orden para la función de onda se expresa como

$$\psi^{(1)}(r, \theta) = \frac{F \cos \theta}{\sqrt{4\pi}} \sum_{n=2}^\infty \left[\frac{I_n}{-\frac{1}{2} + \frac{1}{2n^2}} R_{n1}(r) \right].$$

3.2. Método de Dalgarno–Lewis (DL)

De manera alternativa, se puede emplear la técnica de Dalgarno–Lewis (DL) para obtener directamente la corrección de primer orden. Debido a la simetría del problema, se propone una forma de prueba $\psi^{(1)}(r, \theta) = \cos \theta R(r)$. Al sustituir esta expresión en (16), se obtiene

$$\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{r^{1/2}} \frac{d}{dr} (r^2 R') - \frac{2}{r} R \right) - \frac{1}{r} R + \frac{1}{2} R \right] = -Er \frac{e^{-r}}{\sqrt{\pi}}.$$

Suponiendo una solución de la forma $R(r) = e^{-r}(ar^2 + br + c)$ se deduce que $c = 0$, $b = 2a$ y $a = \frac{-E}{2\sqrt{\pi}}$. En consecuencia,

$$\psi^{(1)}(r, \theta) = E \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{r^2}{2} + r \right) e^{-r} \cos \theta.$$

Esta corresponde a la solución encontrada en [1], obtenida de manera analítica mediante un enfoque ajeno a la teoría de DL.

3.3. Método de Brillouin–Wigner (BW)

Finalmente, mediante el formalismo de Brillouin–Wigner (BW), la corrección al estado se escribe como

$$\psi^{(1)}(r, \theta) = \frac{F \cos \theta}{\sqrt{4\pi}} \sum_{n=2}^\infty \left[\frac{I_n}{E_\mu - E_n^{(0)}} R_{n1}(r) \right],$$

donde la energía E_μ se determina de manera iterativa a través de

$$\begin{aligned}
E_\mu &= E_0^{(0)} + F^2 \sum_{n=2}^{\infty} \frac{|\langle \psi_{100}^{(0)} | z | \psi_{n10}^{(0)} \rangle|^2}{E_\mu - E_n^{(0)}} \\
&= E_0^{(0)} + \frac{F^2}{3} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{I_n^2}{E_\mu - E_n^{(0)}}.
\end{aligned}$$

De esta forma, se observa que la corrección de primer orden puede obtenerse mediante tres enfoques distintos: RS, DL y BW, cuya comparación resulta relevante para analizar su eficiencia computacional.

4. Comparativa

Los métodos de Brillouin–Wigner (BW) y Rayleigh–Schrödinger (RS) resultan particularmente útiles cuando el problema en cuestión no admite una solución exacta. Sin embargo, en el caso abordado previamente sí existe una solución analítica, lo que permite evaluar de manera comparativa la eficiencia de estos métodos al aproximar correcciones perturbativas. A continuación, se analiza el comportamiento de la corrección de primer orden obtenida mediante los diferentes enfoques.

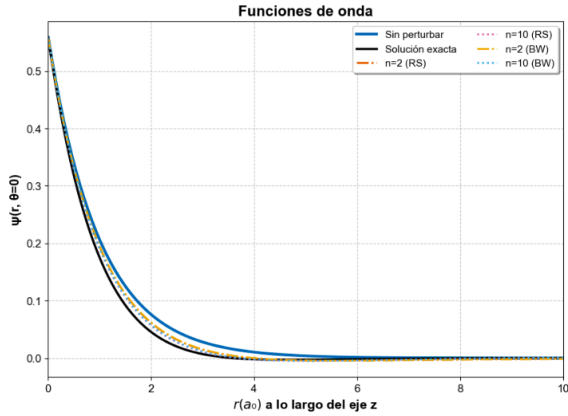


Figura 1: Funciones de onda obtenidas con los métodos RS, BW y DL.

En la Fig. 1 se observa que las funciones de onda presentan un margen considerable de variación (incluyendo aquellas con términos sumatorios). No obstante, todas comparten la característica de encontrarse acotadas entre la solución exacta [1] y la solución no perturbada. Resulta entonces necesario analizar cómo se comporta la diferencia respecto a la solución exacta a medida que se extienden las sumatorias.

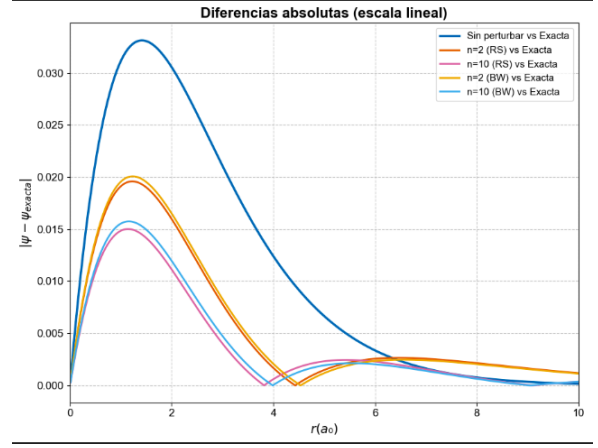


Figura 2: Diferencias entre las soluciones perturbativas y la solución exacta.

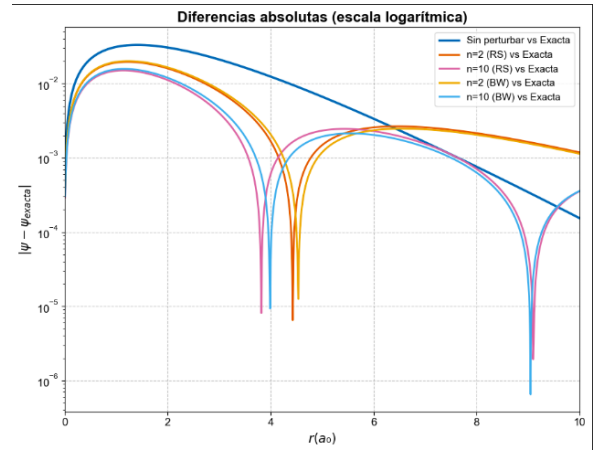


Figura 3: Diferencias respecto a la solución exacta en escala logarítmica.

De las Figs. 2 y 3 se aprecia que, a medida que se incrementa el número de términos en las sumatorias, la precisión de las aproximaciones perturbativas mejora progresivamente.

De aquí surgen preguntas naturales: ¿el aumento de términos en la sumatoria implica un incremento indefinido en la precisión?, ¿o bien las aproximaciones tienden a converger hacia un valor específico? Para responder a esto, se examina el comportamiento de las soluciones al incrementar el número de términos incluidos.

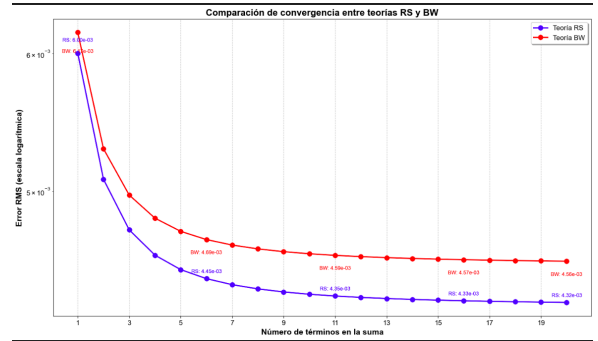


Figura 4: Comportamiento de la convergencia de los métodos perturbativos.

Asimismo, al aumentar el número de elementos en la

sumatoria, puede analizarse el peso relativo de cada término en la aproximación final.

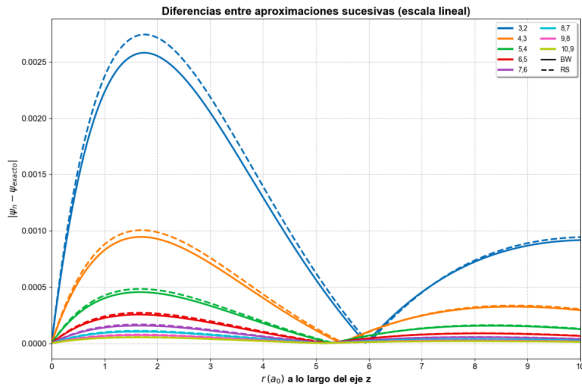


Figura 5: Contribución de los términos individuales en la convergencia.

De la Fig. 5 se concluye que, conforme se incrementa el número de términos, la diferencia respecto a la solución exacta tiende a converger hacia un valor definido, lo que permite justificar un criterio de truncamiento en las series perturbativas.

5. Conclusiones

Se encontró que el método de RS, aunque es el más común y sistemático, requiere del cálculo de sumatorias infinitas sobre estados excitados, lo cual hace que sea computacionalmente costoso y dependiente de un truncamiento que debe justificarse. Por otro lado, el método de Brillouin–Wigner, que incorpora la energía exacta E_n en el denominador de sus correcciones, mostró ser una herramienta poderosa para perturbaciones potencialmente más fuertes, aunque introduce una dependencia implícita que debe resolverse de forma autoconsistente, generalmente mediante métodos iterativos, mostrando una mejor eficacia en términos de precisión respecto a la corrección a primer orden del autoestado.

Finalmente, el método de DL se destacó por su capacidad para obtener correcciones a los estados de forma semi-analítica, evitando por completo las sumatorias infinitas y reemplazándolas por la solución de una ecuación diferencial para un operador (o función) F_n . Este método demostró una eficiencia superior en el caso de estudio, entregando una solución cerrada y exacta para la primera corrección del estado.

Los resultados numéricos y gráficos presentados confirmaron que, al incrementar el número de términos en las series perturbativas de RS y BW, las soluciones convergen hacia el resultado exacto obtenido mediante DL. Esta convergencia valida la equivalencia formal entre las tres teorías y permite establecer criterios de truncamiento basados en la precisión requerida.

Referencias

[1] Leonard Dommelen. The stark effect. <http://eng-web1.eng.famu.fsu.edu/~dommelen/>

quantum/style_a/nt_stark0.html, n.d. Accessed: 2025-08-24.

- [2] W. Forster. Some computational methods for systems of nonlinear equations and systems of polynomial equations. *Journal of Global Optimization*, 2:317–356, 1992.
- [3] I. W. Herbst and B. Simon. Stark effect revisited. *Physical Review Letters*, 41(2):67, 1978.
- [4] Ivan Hubač and Stephen Wilson. *Brillouin–Wigner Methods for Many–Body Systems*, volume 21 of *Progress in Theoretical Chemistry and Physics*. Springer, Dordrecht, 2010.
- [5] J. Killingbeck. Quantum-mechanical perturbation theory. *Reports on Progress in Physics*, 40(9):963–1031, September 1977.
- [6] Harry Mavromatis. *Exercises in Quantum Mechanics: A Collection of Illustrative Problems and Their Solutions*, volume 6 of *Reidel Texts in the Mathematical Sciences*. Springer, 2 edition, 1987.
- [7] Debashis Mukherjee. *Aspects of Many-Body Effects in Molecules and Extended Systems*, volume 50 of *Lecture Notes in Chemistry*. Springer, Dordrecht, 1997.
- [8] J. J. Sakurai and Jim Napolitano. *Modern Quantum Mechanics*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2 edition, 2017.
- [9] Ia. B. Zel’dovich, V. S. Polikanov, T. Imbo, and U. Sukhatme. Various works on logarithmic perturbation theory, 1957–1984. *Sov. Phys.–JETP* 4, 942 (1957); *Sov. Phys.–JETP* 25, 882 (1967); *Am. J. Phys.* 52, 140 (1984).