TEORIA DE PERTURBACIONES PARA SISTEMAS MECANO-CUANTICOS CON ESTADOS DEGENERADOS

Sergio A. Maluendes, Francisco M. Fernández y Eduardo A. Castro*

INIFTA Sección Química Teórica

Sucursal 4 - Casilla de Correo 16

La Plata, Argentina.

(recibido diciembre 4, 1981; aceptado mayo 15, 1982)

RESUMEN

Se desarrollan las expresiones para las correcciones perturbativas a los autovalores y autofunciones de un sistema cuántico arbitrario cuando los niveles del sistema de orden cero son degenerados. Las ecuaciones obtenidas se aplican a un rotor plano dipolar en un campo eléctrico uniforme. Como caso particular se efectúa el cálculo del desdoblamiento de segundo orden para el nivel n=1 y de cuarto orden para el nivel n=2.

ABSTRACT

We have obtained equations to estimate perturbation corrections to the eigenvalues and eigenfunctions of an arbitrary quantum system when the levels of the order zero system are degenerated. These equations are applied to a plane dipolar rotor in a uniform electric field. As a particular case we compute the second order spread for level n=1 and the fourth order spread for level n=2.

I. INTRODUCCION

Uno de los métodos más importantes para obtener soluciones apro

*Toda correspondencia concerniente a este trabajo deberá dirigirse a E.A. Castro

ximadas de la ecuación de Schrödinger es la teoría de perturbaciones (TP). Es por esto que todos los textos estándar de mecánica cuántica[1,2] y de química cuántica[3,4] tratan con bastante detalle esta aproximación, en particular la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger (TPRS). En la mayoría de los textos de química cuántica[3,4] el tratamiento perturbacional de los estados degenerados se restringe al primer orden, mientras que en los de mecánica cuántica se discuten órdenes superiores a uno[1,2]. El número de problemas utilizados para ilustrar la obtención de las correcciones perturbativas de orden superior al primero es mucho mayor en lo atinente a estados no degenerados que a degenerados[5]. En este último caso podemos citar el interesante ejemplo suministrado por un rotor plano dipolar en un campo eléctrico uniforme (Efecto Stark)[5-7]. Este problema que posee un gran interés físico, es particularmente útil debido a su extrema sencillez, para mostrar cómo debe aplicarse la TP a estados degenerados. Excepto el nivel fundamental, todos los niveles del rotor libre son doblemente degenerados y, según se ha mostrado[5-7] la degeneración del primer nivel excitado se "destruye" al calcular la corrección de segundo orden. Sin embargo, este problema presenta una utilidad pedagógica aún mayor si se evalúan las correcciones perturbativas de orden superior al segundo. Como es bien sabido, todos los niveles del rotor restringido[3] son no-degenerados[8]. Por lo tanto, al calcular las correcciones perturbativas en orden creciente es de esperar que se "destruya" progresivamente la degeneración de los niveles.

Este trabajo está organizado de la siguiente manera: En la sección II se desarrollan las expresiones que suministran las correcciones perturbacionales a los autovalores y autofunciones de un sistema cuántico perturbado arbitrario, cuando los niveles energéticos del sistema sin perturbar son degenerados. Estas expresiones se aplican en la sección III al modelo constituido por un rotor plano dipolar en un campo eléctrico uniforme, mostrando que la degeneración del n-ésimo nivel se "destruye" al calcular la corrección perturbacional de orden 2n (las correciones impares son nulas). Como caso particular se realiza el cálculo del desdoblamiento de segundo orden para el nivel n=1 y de cuarto orden para el nivel n=2.

Como el desarrollo de este trabajo no exige un conocimiento matemático especializado, creemos que es muy apropiado para ser expuesto en los cursos introductorios de mecánica cuántica.

II. TEORIA DE PERTURBACIONES

Supongamos que se desea obtener en forma aproximada los autovalores y las autofunciones del operador hamiltoniano H:

$$H\,\phi_n = E_n\phi_n \quad , \quad H = H^\circ + a\,H' \ , \tag{1}$$

donde a H' se considera una perturbación a H° del cual se conocen sus autovalores y autofunciones:

$$H^\circ\,\phi^\circ_{n_i} = E^\circ_n\phi^\circ_{n_i} \quad ; \quad i = 1,2,\ldots\ , g_n\ . \tag{2}$$

Tal como se hace habitualmente, supondremos que E_n y ϕ_n admiten un desarrollo en serie de potencias de a:

$$E_n = \sum_{s=0}^{\infty} E_n^{(s)}\, a^s\ , \tag{3a}$$

$$\phi_n = \sum_{s=0}^{\infty} \phi_n^{(s)}\, a^s\ . \tag{3b}$$

Reemplazando la Ec. (3) en la Ec. (2) e igualando en ambos miembros el coeficiente de a^s, obtenemos las conocidas ecuaciones de la TP:

$$(H^\circ - E^\circ_n)\,\phi_n^{(s)} = -\,H\,\phi_n^{(s-1)} + \sum_{t=1}^{\infty} E_n^{(t)}\,\phi_n^{(s-t)}\ . \tag{4}$$

Estas ecuaciones deben ser resueltas progresivamente. Para los primeros órdenes la expresión (4) adopta la forma siguiente:

$$(H^\circ - E^\circ_n)\,\phi_n^{(1)} = -H'\phi^\circ_n + E_n^{(1)}\phi^\circ_n\ , \tag{5a}$$

$$(H^\circ - E^\circ_n)\,\phi_n^{(2)} = -H'\phi_n^{(1)} + E_n^{(1)}\phi_n^{(1)} + E_n^{(2)}\phi^\circ_n\ , \tag{5b}$$

$$(H^\circ - E^\circ_n)\,\phi_n^{(3)} = -H'\phi_n^{(2)} + E_n^{(1)}\phi_n^{(2)} + E_n^{(2)}\phi_n^{(1)} + E_n^{(3)}\phi^\circ_n\ , \tag{5c}$$

$$(H^\circ - E^\circ_n)\,\phi_n^{(4)} = -H'\phi_n^{(3)} + E_n^{(1)}\phi_n^{(3)} + E_n^{(2)}\phi_n^{(2)} + E_n^{(3)}\phi_n^{(1)} + E_n^{(4)}\phi^\circ_n\ . \tag{5d}$$

Para tratar los estados degenerados es conveniente definir dos operadores de proyección P_n y R_n en la forma siguiente:

$$P_n = \sum_{i=1}^{g_n} |n_i\rangle\langle n_i| \quad ; \quad R_n = I - P_n \quad ; \quad |j\rangle \equiv \phi^\circ_j\ . \tag{6}$$

Obviamente, P_n proyecta sobre el subespacio generado por las funciones degeneradas $\emptyset^{\circ}_{n_i}$ y R_n sobre el subespacio complementario. De aquí en adelante se usará la notación

$$R_n = \sum_j {}' |j\rangle\langle j| \quad , \tag{7}$$

donde el tilde en la suma indica que se excluyen los estados asociados al nivel n. Como en general se cumple que

$$\emptyset^{(s)}_n = f^{(s)}_n + P_n \emptyset^{(s)}_n \; , \; f^{(s)}_n = R_n \emptyset^{(s)}_n \; , \tag{8}$$

y que

$$(H^{\circ} - E^{\circ}_n)\, \emptyset^{(s)}_n = (H^{\circ} - E^{\circ}_n)\, f^{(s)}_n \; , \tag{9}$$

podemos reemplazar las correcciones $\emptyset^{(s)}_n$ por $f^{(s)}_n$ sin alterar la forma de las ecuaciones perturbativas (4) y (5). O sea que, en vez de la expresión general (4) tendremos la ecuación

$$(H^{\circ} - E^{\circ}_n)\, f^{(s)}_n = - H' f^{(s-1)}_n + \sum_{t=1}^{s} E^{(t)}_n\, f^{(s-t)}_n \quad , \tag{10}$$

donde las nuevas correcciones $f^{(s)}_n$ satisfacen las siguientes condiciones (ver Ec. (8)):

$$P_n f^{(s)}_n = 0 \quad , \quad R_n f^{(s)}_n = f^{(s)}_n \quad . \tag{11}$$

Admitiendo que las funciones $f^{(s)}_n$ pueden expandirse en términos de las autofunciones de H°, podremos escribir (teniendo en cuenta las condiciones (11)) que

$$f^{(s)}_n = \sum_j {}' C^{(s)}_j\, \emptyset^{\circ}_j \; . \tag{12}$$

Aplicando sucesivamente P_n y R_n a la Ec. (10), y aprovechando el hecho de que estos operadores conmutan con H°, transformamos esta ecuación en

$$P_n\, H' f^{s-1}_n = E^{(s)}_n\, \emptyset^{(o)}_n \tag{13}$$

y

$$(H^{\circ} - E^{\circ}_n)\, f^{(s)}_n = - R_n\, H' f^{(s-1)}_n + \sum_{t=1}^{s-1} E^{(t)}_n\, f^{(s-t)}_n \quad . \tag{14}$$

Las Ecs. (13) y (14) se deducen inmediatamente de la Ec. (10) usando la Ec. (12) y sabiendo que

$$\emptyset_n^\circ = \sum_{i=1}^{g_n} \emptyset_{n_i}^\circ C_{n_i}^\circ = f_n^{(o)} \;, \quad P_n \emptyset_n^\circ = \emptyset_n^\circ \;, \quad R_n \emptyset_n^\circ = 0 \;. \tag{15}$$

Definiendo al elemento de matriz H'_{ij} en la forma

$$H'_{ij} \equiv \langle i|H'|j\rangle \;, \tag{16}$$

obtenemos de las Ecs. (13) y (14) las expresiones que nos permitirán resolver el problema:

$$\sum_{j=1}^{g_n} H'_{n_i n_j} C_{n_j}^\circ = E_n^{(1)} C_{nj}^\circ \;. \tag{17a}$$

$$C_j^{(1)} = \sum_{i=1}^{g_n} \frac{H'_{j\,n_i}}{(E_n^\circ - E_j^\circ)} C_{n_i}^\circ \;, \tag{17b}$$

$$\sum_j{}' H'_{n_i j} C_j^{(s-1)} = E_n^{(2)} C_{n_i}^\circ \quad ; \qquad s > 1 \;, \tag{17c}$$

$$C_j^{(s)} = (E_j^\circ - E_n^\circ)^{-1} \left\{ - \sum_k{}' H'_{jk} C_k^{(s-1)} + \sum_{t=1}^{s-1} E_n^{(t)} C_j^{(s-t)} \right\} . \tag{17d}$$

Primer Orden ($s = 1$)

La resolución de las ecuaciones seculares (17a) nos suministra las cantidades $E_n^{(1)}$ y $C_{n_i}^\circ$ (1-4). De la Ec. (17b) obtenemos $\emptyset_n^{(1)}$. Dando valores sucesivos a s en las Ecs. (17c) y (17d) obtenemos las ecuaciones que corresponden a los órdenes superiores.

Segundo Orden ($s = 2$)

$$\sum_j{}' H'_{n_i j} C_j^{(1)} = E_n^{(2)} C_{n_i}^\circ \;, \tag{18a}$$

$$C_j^{(2)} = (E_j^\circ - E_n^\circ)^{-1} \left\{ - \sum_k{}' H'_{jk} C_k^{(1)} + E_n^{(1)} C_j^{(1)} \right\} \tag{18b}$$

Reemplazando la Ec. (17b) en las Ecs. (18a) y (18b) obtenemos:

$$\sum_s{}' \sum_{j=1}^{g_n} \frac{H'_{n_i s} H'_{s n_j}}{(E_n^\circ - E_s^\circ)} C_{n_j}^\circ = E_n^{(2)} C_{n_i}^\circ \tag{19a}$$

$$C_s^{(2)} = \sum_t{}' \sum_{j=1}^{g_n} \frac{\left\{E_n^{(1)} \delta_{ts} - H'_{st}\right\} H'_{t\,n_j}}{(E_s^\circ - E_n^\circ)\,(E_n^\circ - E_t^\circ)}\, C^\circ_{n_j} \quad . \tag{19b}$$

Las raíces de la ecuación secular (19a) representan el desdoblamiento de segundo orden de los niveles energéticos degenerados.

Tercer Orden (s = 3)

$$\sum_s{}' H'_{n_i\,s}\, C_s^{(2)} = E_n^{(3)}\, C^\circ_{n_i} \quad , \tag{20a}$$

$$C_u^{(3)} = (E_u^\circ - E_n^\circ)^{-} \left\{ - \sum_s{}' H'_{us}\, C_s^{(2)} + E_n^{(1)} C_u^{(2)} + E_n^{(2)} C_u^{(1)} \right\} . \tag{20b}$$

Reemplazando la Ec. (19b) en las Ecs. (20a) y (17b), y la Ec. (19b) en la Ec. (20b), se deduce que

$$\sum_s{}' \sum_t{}' \sum_{j=1}^{g_n} \frac{H'_{n_i\,s} \left\{E_n^{(1)} \delta_{ts} - H'_{st}\right\} H'_{t\,n_j}}{(E_s^\circ - E_n^\circ)\,(E_n^\circ - E_t^\circ)}\, C^\circ_{n_j} = E_n^{(3)} C^\circ_{n_i} , \tag{21a}$$

$$C_u^{(3)} = \sum_s{}' \sum_t{}' \sum_{j=1}^{g_n} \frac{\left\{E_n^{(1)} \delta_{us} - H'_{us}\right\} \left\{E_n^{(1)} \delta_{ts} - H'_{st}\right\} H'_{t\,n_j}}{(E_n^\circ - E_u^\circ)\,(E_n^\circ - E_s^\circ)\,(E_n^\circ - E_t^\circ)}\, C^\circ_{n_j} -$$

$$- E_n^{(2)} \sum_{j=1}^{g_n} \frac{H'_{u\,n_j}\, C^\circ_{n_j}}{(E_n^\circ - E_u^\circ)^2} \quad . \tag{21b}$$

Cuarto Orden (s = 4)

$$\sum_u{}' H'_{n_i u}\, C_u^{(3)} = E_n^{(4)} C^\circ_{n_i} \quad . \tag{22}$$

Reemplazando la Ec. (21b) en esta última expresión, obtenemos las ecuaciones seculares para el desdoblamiento de cuarto orden:

$$\sum_u{}' \sum_s{}' \sum_t{}' \sum_{j=1}^{g_n} \frac{H'_{n_i\,u} \left\{E_n^{(1)} \delta_{us} - H'_{us}\right\} \left\{E_n^{(1)} \delta_{ts} - H'_{st}\right\} H'_{t\,n_j}}{(E_n^\circ - E_u^\circ)\,(E_n^\circ - E_s^\circ)\,(E_n^\circ - E_t^\circ)}\, C^\circ_{n_j} -$$

$$- E_n^{(2)} \sum_u \sum_{j=1}^{g_n} \frac{H'_{n_i u} H'_{u n_j}}{(E_n^\circ - E_u^\circ)^2} C_{n_j}^\circ = E_n^{(4)} C_{n_i}^\circ \quad . \tag{23}$$

Del mismo modo se pueden calcular $C_n^{(4)}$ y todas las correcciones superiores. Tal como puede apreciarse de lo realizado hasta aquí, el procedimiento es muy simple y directo, y no requiere de especiales conocimientos matemáticos que no maneje un alumno de un curso introductorio de mecánica cuántica.

III. EL EFECTO STARK PARA UN ROTOR PLANO

En esta sección aplicaremos los resultados de la precedente para calcular los autovalores corregidos hasta el cuarto orden de un dipolo $\overline{M}$ que se mueve en dos dimensiones bajo la acción de un campo eléctrico de intensidad F. El hamiltoniano de orden cero de un rotor plano libre

$$H^\circ = - \frac{\hbar^2}{2 I} \frac{d^2}{d\theta^2} \quad (0 \leq \theta < 2\pi) \quad , \tag{24}$$

donde I es el momento de inercia. La perturbación estará dada por la interacción entre el dipolo y el campo

$$H' = - M F \cos \theta \ . \tag{25}$$

La ecuación de Schrödinger

$$H \phi_n = W_n \phi_n \quad , \tag{26}$$

puede transformarse en una ecuación diferencial adimensional

$$\overline{H} \phi_n = E_n \phi_n \ , \quad \overline{H} = \overline{H}^\circ + \overline{H}' \quad , \tag{27}$$

con

$$\overline{H}^\circ = - \frac{1}{2} \frac{d^2}{d\theta^2} \ ; \quad \overline{H}' = a \cos \theta \ , \tag{28}$$

donde

$$E_n = I W_n \hbar^{-2} \tag{29}$$

y

$$a = - M F I \hbar^{-2} \ .$$

De la igualdad

$$\overline{H}(a,\theta) = \overline{H}(-a,\ \theta+\pi) \qquad (30)$$

surge que

$$E_n(a) = E_n(-a) \quad , \qquad (31)$$

lo que nos asegura que todas las correcciones impares a la energía son nulas. De todas las soluciones posibles de la Ec. (26), sólo son físicamente aceptables las que poseen período 2π:

$$\phi_n(x) = \phi_n(x + 2\pi) \quad . \qquad (32)$$

Por lo tanto, las soluciones de orden cero serán

$$\phi_n = (2\pi)^{-1/2}\ e^{in\theta} \quad , \quad n = 0\ ,\pm 1,\pm 2,\ \ldots \qquad (33)$$

Excepto el nivel fundamental, todos los restantes niveles de energía están doblemente degenerados. Por otra parte, la ecuación diferencia (27) es similar a la ecuación de Mathieu(8), debido a lo cual los autovalores E_n deben ser no degenerados (8). Teniendo en cuenta este hecho, y que el intercambio de θ por $-\theta$ no altera la forma de $\overline{H}$, se deduce que las soluciones ϕ_n deben ser pares o impares:

$$\phi_n^+ = C_{on}^+\ \phi_o^\circ + \sum_{m=1}^{\infty} C_{mn}^+\ \phi_m^{\circ +} \quad , \quad \phi_m^{\circ +} = (\phi_m^\circ + \phi_{-m}^\circ)/2^{1/2} \quad , \qquad (34a)$$

$$\phi_n^- = C_{on}^-\ \phi_o^\circ + \sum_{m=1}^{\infty} C_{mn}^-\ \phi_m^{\circ -} \quad , \quad \phi_m^{\circ -} = (\phi_m^\circ - \phi_{-m}^\circ)/2^{1/2} \quad . \qquad (34b)$$

Las funciones de orden cero $\phi_n^{\circ +}$ y $\phi_n^{\circ -}$ están adaptadas a la perturbación $\overline{H}'$ en el sentido que

$$\langle \phi_n^{\circ +} | \overline{H}'\ \phi_m^{\circ -} \rangle = 0 \quad . \qquad (35)$$

Sin embargo, para ilustrar la aplicación de la TP de un modo completo es conveniente utilizar las funciones de orden cero (33). Todo lo que resta por hacer es calcular los elementos de matriz de H' y reemplazarlos en las fórmulas desarrolladas en la sección precedente. La forma de H' hace este cálculo inmediato, ya que

$$H'_{mn} = \frac{a}{2}\left\{\delta_{m\ n+1} - \delta_{m\ n-1}\right\} \quad . \qquad (36)$$

Para que un determinado nivel se desdoble al calcular la corrección perturbacional, es necesario que las ecuaciones seculares correspondientes tengan elementos no diagonales no nulos. Teniendo en cuenta que en este ejemplo

$$n_1 = - n_2 = n \tag{37}$$

se deduce que en la Ec. (19a) habrá elementos de matriz no diagonales no nulos siempre que

$$\langle n|H'|\ n-1\rangle\langle n-1|H'|-n\rangle \neq 0 \quad . \tag{38}$$

Según la Ec. (36), la condición (38) sólo puede cumplirse cuando n-2 = -n, lo cual nos asegura que el nivel n=1 es el único que se desdobla en segundo orden.

Un análisis de las ecuaciones de la sección II nos muestra que el n-ésimo nivel se desdobla al calcular la corrección de orden 2n. Para ilustrar esto con mayor claridad hemos construido el diagrama que se muestra en la Fig. 1, representando en el eje de ordenadas el número de elementos H'_{ij} que aparecen en las fórmulas perturbativas y en el eje de abscisas a n. Un punto del diagrama queda designado por el par ordenado (s,n) De esta manera, la línea que une los puntos (0,1)-(1,0)-(2,-1) corresponde a un elemento no diagonal de (19a) cuando n=1. Uno de los elementos diagonales, para el mismo caso, estará dado por la secuencia (0,1)-(1,0)-(1,1). Para n=3, por ejemplo, tenemos sólo elementos diagonales, los cuales están representados en la figura por las secuencias (0,3)-(1,2)-(2,3) y (0,-3)-(1,-2)-(2,-3).

La expresión que nos da las correcciones de cuarto orden a la energía se obtiene de la Ec. (23), esto es,

$$\sum_u{}' \sum_s{}' \sum_t{}' \sum_{j=1}^{g_n} \frac{H'_{n_i u} H'_{us} H'_{st} H'_{t n_j} C^\circ_{n_j}}{(E^\circ_u - E^\circ_n)(E^\circ_s - E^\circ_n)(E^\circ_t - E^\circ_n)} - E^{(2)}_n \sum_u{}' \sum_{j=1}^{g_n} \frac{H'_{n_i u} H'_{un_j} C^\circ_{n_j}}{(E^\circ_n - E_u)^2} =$$

$$= E^{(4)}_n C^\circ_{n_i} \quad . \tag{39}$$

Razonando igual que antes se ve que la condición de desdoblamiento es, en este caso, n-4 = -n, lo cual nos dice que sólo se desdobla el nivel n=2.

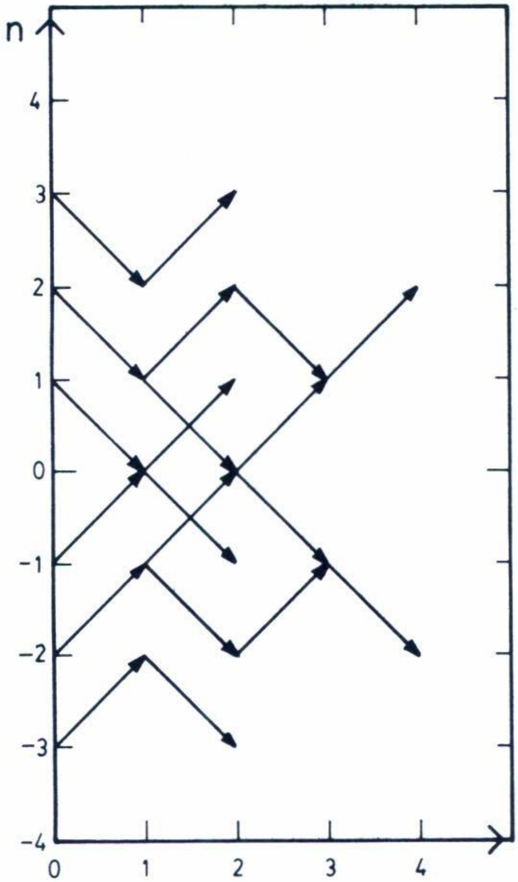

Fig. 1. Representación esquemática de las correcciones perturbacionales.

La secuencia de puntos (0,2)-(1,1)-2,0)-(3,-1)-(4,-2) representa un elemento no diagonal de (39) cuando n=2, mientras que la secuencia (0,2)-(1,1)-(2,2) y la secuencia (0,2)-(1,1)-(2,2)-(3,1)-(4,2) son dos contribuciones diagonales (correspondientes al primer y segundo término del miembro izquierdo de la igualdad, respectivamente).

Este diagrama es muy útil para determinar a priori el número de contribuciones correspondientes a cada elemento del determinante secular, facilitando así los calculos. Para los órdenes superiores, las ecuaciones se complican, pero el procedimiento es el mismo y el cálculo requiere sólo un poco más de trabajo. En general se encuentra que la condición de desdoblamiento de orden 2s es n-2s = -n, la cual se satisface si y sólo si n=s.

Un cálculo sencillo nos muestra que el desdoblamiento de segundo orden para el nivel n=1 está determinado por las raíces de la ecuación secular[5-7]

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{3} a^2 - E_1^{(2)} & \frac{1}{2} a^2 \\ \frac{1}{2} a^2 & \frac{1}{3} a^2 - E_1^{(2)} \end{vmatrix} = 0 \quad , \tag{40}$$

esto es ,

$$E_1^{(2)} = \begin{cases} \frac{5}{6} a^2 \\ \frac{-1}{6} a^2 \end{cases} . \tag{41a}$$

En cambio, cuando n ≠ 2, el resultado es

$$E_n^{(2)} = a^2/(4n^2 - 1) \quad . \tag{41b}$$

Del mismo modo, la Ec. (39) nos suministra el desdoblamiento de cuarto orden para n = 2:

$$E_n^{(4)} = \begin{cases} \frac{433}{27000} \quad a^4 \\ -\frac{317}{27000} \quad a^4 \end{cases} , \tag{42a}$$

Para n distinto de 1 y 2, tenemos el resultado

$$E_n^{(4)} = \frac{20 n^2 + 7}{4(n^2 - 1)(4n^2 - 1)^3} a^4 \ . \tag{42b}$$

Entonces, juntando todos los resultados, obtenemos las siguientes expresiones para los niveles de energía del rotor plano en presencia de un campo eléctrico:

$$W_1^{+} = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{I} + \frac{5}{6} \frac{M^2 F^2 I}{\hbar^2} \quad , \tag{43a}$$

$$W_1^- = \frac{1}{2}\frac{\hbar^2}{I} - \frac{1}{6}\frac{M^2 F^2 I}{\hbar^2} \quad , \tag{43b}$$

$$W_2^+ = 2\,\frac{\hbar^2}{I} + \frac{1}{15}\frac{M^2 F^2 I}{\hbar^2} + \frac{433}{2700}\frac{M^4 F^4 I^3}{\hbar^6} \quad , \tag{43c}$$

$$W_2^- = 2\,\frac{\hbar^2}{I} + \frac{1}{15}\frac{M^2 F^2 I}{\hbar^2} = \frac{317}{2700}\frac{M^4 F^4 I^3}{\hbar^6} \quad , \tag{43d}$$

$$W_n = \frac{n^2}{2}\frac{\hbar^2}{I} + \frac{M^2 F^2 I}{(4n^2-1)\hbar^2} + \frac{(20\,n^2+7)\,M^4 F^4 I^3}{4(n^2-1)(4n^2-1)^3\,\hbar^6}, (n \neq 1,\ 2) \ . \tag{43e}$$

Según hemos manifestado más arriba, en el ejemplo considerado aquí, puede evitarse perfectamente el empleo de la TP para estados degenerados partiendo del conjunto de funciones de orden cero $\emptyset_n^{o\pm}$ adaptadas a la perturbación. Es más, al resolver las ecuaciones seculares de orden 2n-ésimo, que determinan el desdoblamiento del n-ésimo nivel, obtenemos que las funciones de orden cero asociadas a las raíces $E_n^{(2n)\pm}$ son justamente $\emptyset_n^{o\pm}$

Lennard-Jones y Pike[9] trataron la ecuación del rotor restringido, escrito en la forma

$$\frac{d^2\emptyset}{d\theta^2} + m^2\emptyset = (-p + 4q\cos\theta)\ \emptyset \ , \tag{44}$$

obteniendo los siguientes valores para el desdoblamiento de los dos primeros niveles excitados (m = 1,2):

$$(\Delta p)_{m=1} = 8\ q^2 \quad ; \quad (\Delta p)_{m=2} = \frac{8}{9}\ q^4 \quad , \tag{45}$$

que coinciden totalmente con los resultados (41a) y (42a). Estos autores partieron de las funciones de orden cero adaptadas a la perturbación.

REFERENCIAS

1. L.I. Schiff, Quantum Mechanics, 2nd Ed. McGraw-Hill, N.Y. (1955) p.151-158.
2. E. Merzbacher, Quantum Mechanics, 2nd Ed. Wiley, N.N. (1970) Chapter 17.
3. H. Eyring, J. Walker and G.E. Kimball, Quantum Chemistry Wiley, N.Y. (1944) p. 92-99.
4. F.L. Pilar, Elementary Quantum Chemistry, McGraw-Hill, N. Y. (1968)

p. 249-258.
5. C.S. Johnson and L.G. Pedersen, Problems and Solutions in Quantum Chemistry and Physics, Addison-Wesley (1974) Chapter 6.
6. M. Schwartz and M. Martin, Am. J. Phys., 26 (1958) 639.
7. G.L. Johnston and G. Sposito, Am. J. Phys., 44 (1976) 723.
8. F.M. Arscott, Periodic Differential Equations, Pergamon, Oxford, England (1964).
9. J.E. Lennard-Jones and H.H. M. Pike, Trans. Faraday So., 30 (1934) 830.