

Notas Cuantica III

Daniel Vazquez Lago

15 de noviembre de 2024

Índice general

1. Estructura fina del hidrógeno	5
1.1. Ecuación de Schrödinger	5
1.1.1. Valores esperados	7
1.1.2. Funciones de onda de un electrón	7
1.2. Ecuación de Dirac: correcciones a la ecuación de Schrödinger	7
1.3. Estructura fina	8
1.3.1. Acoplamiento espín-órbita	8
1.3.2. Término de Darwin	8
1.3.3. Corrección relativista al momento	8
1.3.4. Estructura fina	8
1.4. Desplazamiento Lamb	8
2. Átomos en campos estáticos e interacciones hiperfinas	9
2.1. Campo magnético	9
2.1.1. Término lineal. Efecto Zeeman y efecto Paschen-Back.	9
2.1.2. Término cuadrático. Diamagnetismo.	10
2.2. Campo eléctrico	11
2.2.1. Efecto Stark Llineal	11
2.2.2. Efecto Star cuadrático	11
2.2.3. Ionización debida a un campo electrostático	11
2.3. Estructura hiperfina	11
2.3.1. Interacción magnética hiperfina.	11
2.3.2. Interacción magnética en sistemas de un electrón.	11
2.3.3. Interacción cuadrupolar	12
2.3.4. IPerturbaciones de isótopas	12
3. Átomos multielectrónicos y moléculas	13
3.1. Átomo de helio y molécula de hidrógeno	13
3.1.1. Estado fundamental de He usando el principio variacional	13
3.1.2. Catión de dihidrógeno H_2^+	13
3.2. Átomos con N electrones	13
3.2.1. Simetrías del hamiltoniano. Acomplamiento LS y jj	13
3.2.2. Aproximaciones de campo central	13
3.2.3. Interacción espín-órbita	13
3.2.4. El modelo Thomas-Fermi	13
3.2.5. Ecuaciones Hartree-Fock	13
3.3. Moléculas	13
3.3.1. Aproximación de Bohr-Oppenheimer	13
3.3.2. Orbitales moleculares y el método auto-consciente	14

3.3.3. Orbitales moleculares	14
4. Interacción radiación-átomo	15
4.1. La radiación electromagnética	15
4.2. Cuantización del campo de radiación	15
4.3. Interacción: hamiltoniano y elementos de matriz	15
4.4. Absorción y emisión de radiación	15
4.4.1. Probabilidad de transición	15
4.4.2. Coeficientes de Einstein y ley de Plank	15
4.4.3. Vida media del primera excitación del hidrógeno	15
4.4.4. Intensidad de la emisión	15
4.5. Espectro atómico	15
4.6. Rayos X	15
5. Scattering	17
A. Apéndice	19
A.1. Sistemas de unidades	19
A.2. Teoría de perturbaciones independiente del tiempo	19
A.2.1. Primer orden	19
A.2.2. Segundo orden	21
A.3. Regla de Oro de Fermi	22
A.3.1. Regla de Oro de Fermi	24
A.4. Métodos variacionales	25
A.5. Momento angular y espín	26
A.5.1. Momento angular para $j = 1/2, 1, 3/2$	27
A.5.2. Representaciones del operador rotación: matrices de rotación	27
A.5.3. Coeficientes de Clebsch-Gordan, símbolos $3j$ y $6j$	28
A.5.4. Armónicos esféricos	29
A.5.5. El teorema de Wigner-Eckart	31
A.6. Operadores tensoriales irreducibles	31

Capítulo 1

Estructura fina del hidrógeno

El átomo de hidrógeno ejerció durante la primera mitad del siglo XX una poderosa influencia en la mecánica cuántica. Con la mejora de las técnicas de medida, se fueron descubriendo cada vez líneas mas finas en la medida del espectro del átomo de hidrógeno, hasta que llegado un punto muchas de estas ya no podían ser explicadas con una formulación de la teoría cuántica relativista (ecuación de Dirac), por lo que se necesito un desarrollo aún mayor de la teoría cuántica: la electrodinámica cuántica.

Sin embargo para alcanzar a comprender del todo las diferentes líneas en el espectro atómico (dividas en finas e hiperfinas) del hidrógeno es necesario comenzar por lo más básico, y esto nos lleva a la ecuación de Schrödinger y a la solución de la misma para un potencial de Coulomb, ya que esta nos permite describir con precisión el comportamiento de un electrón alrededor de un núcleo, al menos aproximadamente, ya que como veremos es el término coulombiano el que más importancia tiene. Luego una vez resuelta la ecuación de Schrödinger podremos pasar a las correcciones relativistas de la misma, que se obtienen a través de la ecuación de Dirac.

En esta ecuación de Schrödinger corregida o ecuación de Dirac para el orden v^2/c^2 encontraremos todos los términos necesarios para explicar la estructura fina del hidrógeno (asociada a las primeras líneas del espectro del hidrógeno), la estructura hiperfina (las segundas líneas del espectro del hidrógeno) y el comportamiento del átomo de hidrógeno en presencia de campos eléctrico y magnético (que explican el efecto Zeeman, Stark...). La estructura fina la estudiaremos en este capítulo mientras que el acoplamiento a campos externos y la estructura hiperfina lo dejaremos para el capítulo 2. Además también veremos el desplazamiento Lamb, que es una corrección de la electrodinámica cuántica con dimensiones suficientemente grandes para superar (en átomos de poca masa y orbitales s) la estructura hiperfina.

1.1. Ecuación de Schrödinger

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo nos permite obtener los autovalores de la energía y los autoestados asociados a un electrón libre orbitando alrededor de un núcleo formado por Z protones. En este caso la ecuación se viene dada por:

$$\mathcal{H}\psi = \left(\frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) \psi \quad (1.1.1)$$

donde $p^2/2m$ es la energía cinética y $V(r) = -e\phi$ es el potencial electrostático coulombiano. Dado que \mathbf{p} como $-i\hbar\nabla$, tenemos que la anterior ecuación nos queda como

$$\mathcal{H}\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right)\psi = E\psi \quad (1.1.2)$$

En coordenadas esféricas:

$$r^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \psi + \frac{2mr^2}{\hbar^2} (E - V)\psi = \frac{1}{\hbar^2} L^2 \psi \quad (1.1.3)$$

donde

$$L^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right] \quad (1.1.4)$$

Asumiendo a un potencial radial, podemos hallar las soluciones por separación de variables

$$\psi(r, \theta, \phi) = \frac{1}{r} u(r) Y(\theta, \phi) = R(r) Y(\theta, \phi) \quad (1.1.5)$$

Hallar la forma analítica para $R(r)$ y $Y(\theta, \phi)$ implicarían, por lo menos, un par de páginas. Dado que este es un resumen, y que existen decenas de manuales y apuntes donde se ve la solución paso por paso no escribimos aquí la misma. Las energías válidas para estos sistemas, en unidades del sistema internacional son:

Corregir la siguiente ecuación, poner de otra forma.

$$E_n = - \left[\frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \right] \frac{Z^2}{n^2} = -\frac{1}{2} \alpha^2 m c^2 \frac{Z^2}{n^2} = \frac{E_1}{n^2} \quad (1.1.6)$$

donde E_1 es la energía del estado fundamental¹. Cabe destacar que son las condiciones de contorno las que obligan a que la energía se *discretice*. Finalmente los estados posibles para la solución de la función de onda de un electrón en un átomo de tipo hidrogenoide vienen dados por

$$|nlm\rangle \equiv \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) = \frac{1}{r} u_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (1.1.7)$$

donde las funciones $Y_l^m(\theta, \phi)$ son los **armónicos esféricos** (véase anexo A), de tal modo que la función $u_{nl}(r)$ viene dada por

$$u_{nl}(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)! Z}{n^2 [(n+l)!]^3 a_0}} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)^{l+1} e^{Zr/(na_0)} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right) \quad (1.1.8)$$

Los valores n, l, m tienen nombres y para un n dado solo pueden existir un número determinado de l , así como para un l dado solo un número de m dados pueden existir. Además estos tienen nombre, los cuales son:

- **Número cuántico principal:** el número cuántico principal n tiene un rango de valores infinito $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

¹El estado fundamental es aquel asociado al autovalor de la energía más pequeño. Para el átomo de hidrógeno este estado es $|100\rangle$, con una energía de -13.6 eV.

- **Número cuántico orbital angular:** el número cuántico l tiene un rango de valores que depende de n . Para un n dado puede tener valores tales que $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$. En espectroscopía se le ponen los nombres s, p, d, f, g, \dots ² en vez de $l = 0, 1, 2, 3, \dots$
- **Número cuántico orbital magnético:** el número cuántico m tiene un rango de valores que depende de l . Para un l dado puede tener valores de entre $(-l, \dots, 0, \dots, l)$.

La degeneración para un valor de energía n dado es de n^2 , ya que:

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \quad (1.1.9)$$

Este fenómeno de que para un mismo estado de energía contemplemos diferentes funciones de ondas solo ocurre con los potenciales proporcionales a $1/r$ y r^2 . Es interesante ver algunos de las gráficas de $R_{nl} = \frac{1}{r} u_{nl}(r)$, ya que, por ejemplo, a un mayor valor de n un mayor número de nodos aparecen para un valor dado de l . La probabilidad de encontrar a un electrón en un elemento de volumen $d\tau$ es:

$$\psi^* \psi d\tau = \frac{1}{r^2} u_{nl}^2(r) Y_l^{m*}(\theta, \varphi) Y_l^m(\theta, \varphi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \quad (1.1.10)$$

1.1.1. Valores esperados

1.1.2. Funciones de onda de un electrón

$$\Psi = \begin{pmatrix} R_1(r) Y_l^{m-\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \\ R_1(r) Y_l^{m+\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \end{pmatrix} \quad (1.1.11)$$

1.2. Ecuación de Dirac: correcciones a la ecuación de Schrödinger

La ecuación de Dirac nos lleva a la siguiente ecuación:

$$\mathcal{H}\varphi = \left[q\phi + \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^2 - \frac{q\hbar}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla \times \mathbf{A}) - \frac{p^4}{8m^3 c^2} + \frac{\hbar^2 q}{8m^2 c^2} \nabla^2 \phi + \frac{\hbar q}{4m^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} [(\nabla \phi) \times \mathbf{p}] \right] \varphi \quad (1.2.1)$$

Esta es la ecuación de Dirac para una partícula cargada, y será suficiente como para estudiar las correcciones relativistas al primer orden del hidrógeno (correcciones de estructura fina). Correcciones de mayor orden no son permitidas por correcciones relativistas a las ecuaciones de ondas, y por tanto sería necesario un tratamiento desde la teoría cuántica de campos.

Vamos a introducir entonces ahora el nivel de importancia de cada uno de los términos que aparecen en esta ecuación. En espectroscopía atómica, es común trabajar con la inversa de los centímetros como una medida de energía, debido a la relación entre la energía y la longitud de onda,

²los nombres se deben a: s (sharp), p (principal), d (diffused), f (fundamental); y para los siguientes se decidió seguir el alfabeto.

según la ecuación $1/\lambda = E/hc$. Para $E = 1\text{eV}$ tendríamos una energía asociada de 8065.5cm^{-1} . Entonces tenemos, para un electrón $q = -e$:

- El potencial eléctrico $e\phi$ tiene un valor de 10cm^{-1} o $\sim 12\text{eV}$.
- El término $\frac{1}{2m} (\mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A})^2$ tiene una contribución aproximada de 10^5cm^{-1} , siendo responsable de procesos físicos importantísimos, como pueden ser la absorción, emisión y dispersión de ondas electromagnéticas, el diamagnetismo y el efecto Zeeman, entre otras.
- La interacción entre el momento magnético de espín con un campo magnético $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ dado por la contribución $\frac{e\hbar}{2mc}\boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla \times \mathbf{A})$ tiene una energía de entorno 1cm^{-1} ($1.2 \cdot 10^{-4}\text{eV}$).
- La corrección relativista de la energía cinética $\frac{p^4}{8m^3c^2}$ aporta 1cm^{-1} ($1.2 \cdot 10^{-4}\text{eV}$).
- El término de Darwin $\frac{\hbar^2 e}{8m^2c^2}\nabla^2\phi$, que no tiene un análogo clásico y es responsable de la energía de intercambio de los estados s , tiene una contribución menor que 0.1cm^{-1} .
- La interacción de espín-órbita viene del término $\frac{\hbar e}{4m^2c^2}\boldsymbol{\sigma}[(\nabla\phi) \times \mathbf{p}]$. En el hidrógeno supone una corrección pequeña (10^{-5}eV), aunque para átomos pesados puede llegar a ser considerablemente mayor, de 10 a 10^3cm^{-1} (0.0012 eV a 0.12 eV). Si por ejemplo ϕ solo dependiera de r , de tal modo que $\nabla\phi = \frac{\mathbf{r}}{r} \frac{d\phi}{dr}$, usando que $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ y que $\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}$, tenemos una expresión tal que:

$$-\frac{\hbar e}{4m^2c^2}\boldsymbol{\sigma}[(\nabla\phi) \times \mathbf{p}] = -\frac{e}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{d\phi}{dr}\mathbf{S}(\mathbf{r} \times \mathbf{p}) = -\frac{e}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{d\phi}{dr}\mathbf{L}\mathbf{S} \quad (1.2.2)$$

Finalmente, debemos recalcar que el factor K usado debe ser cogido con pinzas, ya que cuando el potencial escalar se vuelve singular (por ejemplo, para $r = 0$) debemos resolver este problema por otro camino. La manera de resolverlo será vista en el capítulo 2.

1.3. Estructura fina

1.3.1. Acoplamiento espín-órbita

1.3.2. Término de Darwin

1.3.3. Corrección relativista al momento

1.3.4. Estructura fina

1.4. Desplazamiento Lamb

Capítulo 2

Átomos en campos estáticos e interacciones hiperfinas

En este tema vamos a estudiar las perturbaciones debidas a la presencia de un campo magnético/eléctrico externo, así como las perturbaciones hiperfinas, que son las últimas correcciones que podemos calcular usando la ecuación de Dirac (aunque haya que aumentar la cantidad de términos de la ecuación ()).

2.1. Campo magnético

Sea $\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}$. Los términos de la ecuación () que dependen de $\mathbf{A}(\mathbf{B})$ los denotamos por \mathcal{H}_m y son:

$$\mathcal{H}_m = \frac{e}{mc}\mathbf{A}\mathbf{p} + \frac{e\hbar}{2mc}\boldsymbol{\sigma}(\nabla \times \mathbf{A}) + \frac{e}{2mc^2}A^2 \quad (2.1.1)$$

Tenemos entonces dos aproximaciones o dos términos, los términos lineales, que son aquellos proporcionales a B (es decir, a A) y los términos cuadráticos, que son proporcionales a B^2 .

2.1.1. Término lineal. Efecto Zeeman y efecto Paschen-Back.

Limitándonos a los términos proporcionales a B tenemos que el término lineal de la interacción con el campo magnético es:

$$\mathcal{H}_m \approx \frac{e}{mc}\mathbf{A}\mathbf{p} + \frac{e\hbar}{2mc}\boldsymbol{\sigma}\mathbf{B} \quad (2.1.2)$$

donde hemos usado que $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$. Además si tenemos en cuenta esto y que $\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}$ y $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{B}$ llegamos a que

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \cdot \mathbf{L} \quad (2.1.3)$$

que como $\mathbf{S} = \hbar\boldsymbol{\sigma}/2$ nos lleva a

$$\mathcal{H}_m = \frac{e}{2mc}\mathbf{B}\mathbf{L} + \frac{e}{mc}\mathbf{B}\mathbf{S} = \frac{e}{2mc}\mathbf{B} [\mathbf{L} + 2\mathbf{S}] \quad (2.1.4)$$

Podemos definir el momento magnético angular μ_L y espinorial μ_S a partir del magneton de Bohr:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} \quad \mu_L = -\frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{L} \quad \mu_S = -\frac{2m\mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \quad (2.1.5)$$

quedando nuestro hamiltoniano de interacción de la siguiente forma:

$$\mathcal{H}_m = -(\mu_L + \mu_S) \cdot \mathbf{B} \quad (2.1.6)$$

que es análoga a la interacción momento magnético-campo magnético de la electrodinámica clásica. Si \mathbf{B} es constante en la dirección z ($\mathbf{B} = B_0 \hat{\mathbf{z}}$), es más interesante escribir el hamiltoniano en función de L_z y S_z :

$$\mathcal{H}_m = \frac{\mu_B B_0}{\hbar} [L_z + 2S_z] \quad (2.1.7)$$

Como podemos ver el hamiltoniano depende directamente de la intensidad del campo magnético externo. Experimentalmente se observa que en régimen de campo débil aparecen 6 líneas diferentes en el espectro del átomo de hidrógeno, mientras que en el caso del campo fuerte aparecen 5 líneas. Históricamente a estos efectos se le llamo **efecto Zeeman** o **efecto Zeeman normal** y **efecto Paschen-Back** o **efecto Zeeman anómalo**.

La diferencia principal entre uno y otro es que el hamiltoniano del efecto Zeeman normal es mucho más pequeño que el hamiltoniano de acoplamiento espín-órbita, mientras que el Zeeman anómalo es mucho más grande que el hamiltoniano H_{SO} , por lo que en cada régimen deberemos hacer aproximaciones diferentes.

2.1.2. Término cuadrático. Diamagnetismo.

El término cuadrático es responsable del diamagnetismo, y lo denotamos por \mathcal{H}_d

$$\mathcal{H}_d = \frac{e^2}{2mc^2} A^2 = \frac{e^2}{8mec^2} (\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2 = \frac{e^2}{8mec^2} B^2 r^2 \sin^2(\theta) \quad (2.1.8)$$

Dado que $r^2 \sin^2(\theta) = x^2 + y^2$ y que $\langle x^2 + y^2 \rangle = \frac{2}{3} \langle r^2 \rangle$ (suponiendo que las funciones de ondas del átomo de hidrógeno sean buenas funciones de onda y por tanto estos sean buenos valores medios), tenemos que

$$\langle \mathcal{H}_d \rangle = \frac{e^2}{12m_e c^2} B^2 \langle r^2 \rangle \quad \langle r^2 \rangle_{n\ell} = \frac{a_0^2}{Z^2} \frac{n^2}{2} [5n^2 + 1 - 3\ell(\ell + 1)] \quad (2.1.9)$$

Una vez obtenemos el valor medio del hamiltoniano $E_d = \langle \mathcal{H}_d \rangle$ podemos relacionarlo con el momento magnético medio y la susceptibilidad magnética, haciendo así una primera aproximación al fenómeno del diamagnetismo:

$$\mu = -\frac{\partial E_d}{\partial B} \quad \chi_d = \frac{\mu}{B} \quad (2.1.10)$$

De manera naif podemos asociar el diamagnetismo al movimiento de los electrones alrededor del núcleo.

2.2. Campo eléctrico

El splitting producido por la aplicación de un campo eléctrico se llama **efecto Stark**. Es, en general, un efecto de 2º orden, excepto para el átomo de hidrógeno $Z = 1$ (orbital 1s). La interacción del electrón con un potencial se puede describir como $-e\phi(\mathbf{r})$. Entonces tendremos dos potenciales eléctricos, el potencial de Coulomb producido por el núcleo atómico y el potencial generado por el laboratorio. En general la parte producida por el laboratorio puede ser descrita a partir de una serie de Taylor a primer orden

$$\phi(\mathbf{r}) \approx \phi(0) + (\nabla\phi(0))\mathbf{r} = -\mathcal{E}\mathbf{r} \quad (2.2.1)$$

Así el hamiltoniano de interacción, si $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0\hat{\mathbf{z}}$:

$$\mathcal{H}_{\text{stark}} = e\mathcal{E} \cdot \mathbf{r} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}}Y_1^0\mathcal{E}_0r \quad (2.2.2)$$

donde hemos hecho que $z = r\cos(\theta)$ y hemos sustituido $Y_1^0 \propto \cos(\theta)$. Como hemos dicho en general este efecto es de segundo orden, lo que llamamos *efecto Stark cuadrático*, pudiendo obtener los valores del splitting de energía usando teoría de perturbaciones de segundo orden. En el caso de que no pueda ser tratado como un efecto de segundo orden estaremos en el *efecto Stark lineal*, y tendremos que calcular los valores de la energía mediante cálculo de la matriz hamiltoniana y hacer diagonalización para obtener los autovalores.

2.2.1. Efecto Stark Lineal

2.2.2. Efecto Stark cuadrático

2.2.3. Ionización debida a un campo electrostático

2.3. Estructura hiperfina

Un núcleo ideal sería un núcleo puntual sin ningún tipo de momento angular o espín. Un núcleo ideal generaría un potencial con la forma del potencial de Coulomb $-Ze/r$. Pero los núcleos son sistemas mucho más complicados, ni son puntuales, ni tienen una carga necesariamente esférica, ni tienen un espín/momento angular nulo. Todas las interacciones entre los electrones y los átomos que no vengan dadas por la interacción Coulombiana se llama *perturbación hiperfina*. Las más importantes de estas perturbaciones son: el espín nuclear y el momento cuadrupolar nuclear. El espín nuclear nos lleva a un momento magnético nuclear no nulo, que interactúa con el momento magnético del electrón asociado con su momento angular y/o su espín. Además, una distribución de la carga no esférica nos lleva a que exista un momento cuadrupolar eléctrico que interactúa con el campo eléctrico de Coulomb.

2.3.1. Interacción magnética hiperfina.

2.3.2. Interacción magnética en sistemas de un electrón.

Perturbación magnética hiperfina en presencia de un campo externo

Un caso particular pero muy importante en los experimentos de resonancia magnética, donde necesitamos considerar la interacción hiperfina en presencia de un campo magnético externo. Vamos

a estudiar la interacción para el hidrógeno en un estado s , donde solo el término de Fermi contribuye al hamiltoniano. Usando la ecuación (), de tal modo que $\mathcal{H}_m = \frac{1}{\hbar}\mu_B\mathbf{B}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S})$ con $\mathbf{L} = 0$, añadimos el término de contacto e introducimos la interacción con el espín nuclear \mathbf{I} , con un campo magnético externo \mathbf{B} . Así, el hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = \frac{2\mu_B}{\hbar}\mathbf{B}\mathbf{S} + A_F\mathbf{I}\mathbf{S} - \gamma\mathbf{B}\mathbf{I} = \frac{g_e\mu_B}{\hbar}\mathbf{B}\mathbf{S} + A_F\mathbf{I}\mathbf{S} - \frac{g_N\mu_N}{\hbar}\mathbf{B}\mathbf{I} \quad (2.3.1)$$

2.3.3. Interacción cuadrupolar

2.3.4. IPerturbaciones de isótopos

Capítulo 3

Átomos multielectrónicos y moléculas

3.1. Átomo de helio y molécula de hidrógeno

3.1.1. Estado fundamental de He usando el principio variacional

3.1.2. Cation de dihidrógeno H_2^+

3.2. Átomos con N electrones

3.2.1. Simetrías del hamiltoniano. Acoplamiento LS y jj

3.2.2. Aproximaciones de campo central

3.2.3. Interacción espín-órbita

3.2.4. El modelo Thomas-Fermi

3.2.5. Ecuaciones Hartree-Fock

3.3. Moléculas

3.3.1. Aproximación de Bohr-Oppenhaimer

Para un sistema de electrones y núcleos podemos construir un hamiltoniano con la forma:

$$\mathcal{H} = \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V(Q_{\alpha}, q_i) \quad (3.3.1)$$

donde $P_{\alpha}/2M_{\alpha}$ es el operador energía cinética para un nucleón de masa M_{α} , $p_i^2/2m$ es el operador energía cinética para el electrón i -ésimo de masa m , Q_{α} es una serie de coordenadas nucleares y q_i de coordenadas electrónicas, y

$$V(Q_{\alpha}, q_i) = \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\alpha < \beta} \frac{(Z_{\alpha}e)(Z_{\beta}e)}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{i, \alpha} \frac{(Z_{\alpha}e)e}{r_{i\alpha}} \quad (3.3.2)$$

es la energía potencial del sistema entero, esto es, del conjunto de electrones y nucleones. El primer término es la serie de Coulomb entre pares de electrones, el segundo término es la suma para todos los pares de nucleones, y el tercero recoge las interacciones entre cada nucleón y cada electrón.

3.3.2. Orbitales moleculares y el método auto-consciente

La aproximación de Bohr-Oppenheimer

3.3.3. Orbitales moleculares

Capítulo 4

Interacción radiación-átomo

4.1. La radiación electromagnética

4.2. Cuantización del campo de radiación

4.3. Interacción: hamiltoniano y elementos de matriz

4.4. Absorción y emisión de radiación

4.4.1. Probabilidad de transición

4.4.2. Coeficientes de Einstein y ley de Plank

4.4.3. Vida media del primera excitación del hidrógeno

4.4.4. Intensidad de la emisión

4.5. Espectro atómico

4.6. Rayos X

Capítulo 5

Scattering

Apéndice A

Apéndice

A.1. Sistemas de unidades

A.2. Teoría de perturbaciones independiente del tiempo

Consideremos un hamiltoniano sin perturbar \mathcal{H}_0 , con su base de autoestados (ortonormales), ϕ_a y sus correspondientes autovalores E_a :

$$\mathcal{H}_0 \phi_a = E_a \phi_a \quad \langle \phi_a | \phi_b \rangle = \delta_{ab} \quad (\text{A.2.1})$$

Ahora supongamos que existe un término pequeño $\delta\mathcal{H}$ del Hamiltoniano, proporcional a un parámetro pequeño ε . En ese caso los valores de la energía sufren una transformación $E_a \rightarrow E_a + \delta E_a$, con un cambio en su correspondiente autoestado $\phi_a \rightarrow \phi_a + \delta\phi_a$, donde δE_a y $\delta\phi_a$ están dados por una serie de potencias de ε :

$$\delta E_a = \delta_1 E_a + \delta_2 E_a + \dots \quad \delta\phi_a = \delta_1 \phi_a + \delta_2 \phi_a + \dots \quad (\text{A.2.2})$$

con el valor de $\delta_n E_a$ y $\delta_n \phi_a$ proporcional a ε^n . La ecuación de Schrödinger puede ser expresada como:

$$(\mathcal{H}_0 + \delta\mathcal{H}) (\phi_a + \delta\phi_a) = (E_a + \delta E_a) (\phi_a + \delta\phi_a) \quad (\text{A.2.3})$$

de tal modo que:

$$\mathcal{H}_0 \phi_a + \mathcal{H}_0 \delta\phi_a + \delta\mathcal{H} \phi_a = E_a \phi_a + E_a \delta\phi_a + \delta E_a \phi_a + \delta E_a \delta\phi_a \quad (\text{A.2.4})$$

Dado que $\mathcal{H}_0 \phi_a = E_a \phi_a$ (A.2.1) la eliminamos en ambos lados:

$$\mathcal{H}_0 \delta\phi_a + \delta\mathcal{H} \phi_a = E_a \delta\phi_a + \delta E_a \phi_a \quad (\text{A.2.5})$$

A.2.1. Primer orden

Para calcular la perturbación de primer orden nos tenemos que fijar cuales son los términos que van con ε . Aquellas que vayan con ε^2 pertenecerán a lo que llamamos perturbación de segundo orden (apartado A.2.2), de tal modo que $\delta\mathcal{H} \delta\phi_a$ y $\delta E_a \delta\phi_a$ no vamos a tenerlas en cuenta. Así, para los términos de primer orden ε :

$$\mathcal{H}_0 \delta_1 \phi_a + \delta \mathcal{H} \phi_a = E_a \delta_1 \phi_a + \delta_1 E_a \phi_a \quad (\text{A.2.6})$$

Para encontrar $\delta_1 E_a$ tenemos que realizar el producto escalar en la ecuación anterior con ϕ_a :

$$\langle \phi_a | \mathcal{H}_0 \delta_1 \phi_a \rangle + \langle \phi_a | \delta \mathcal{H} \phi_a \rangle = E_a \langle \phi_a | \delta_1 \phi_a \rangle + \delta_1 E_a \langle \phi_a | \phi_a \rangle \quad (\text{A.2.7})$$

Dado que \mathcal{H} es hermítico, tenemos que $\langle \phi_a | \mathcal{H}_0 \delta_1 \phi_a \rangle = \langle \mathcal{H}_0 \phi_a | \delta_1 \phi_a \rangle = E_a \langle \phi_a | \delta_1 \phi_a \rangle$, con lo cual se cancelan los términos.

$$\delta_1 E_a = \langle \phi_a | \delta \mathcal{H} | \phi_a \rangle \quad (\text{A.2.8})$$

Sin embargo, este procedimiento es solo aplicable a estados no degenerados. Para ver el porqué, tendremos que calcular el cambio de una autofunción producido por una perturbación. Tomemos entonces el producto escalar de (A.2.6) con el autoestado de la función del estado fundamental.

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H}_0 \delta_1 \phi_a \rangle + \langle \phi_b | \delta \mathcal{H} \phi_a \rangle &= E_a \langle \phi_b | \delta_1 \phi_a \rangle + \delta_1 E_a \langle \phi_a | \phi_n \rangle \\ \langle \phi_b | \delta \mathcal{H} | \phi_a \rangle &= (E_a - E_b) \langle \delta_1 \phi_a \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.2.9})$$

Para $a = b$ tendríamos que esta ecuación es igual a (A.2.8). Lo que ahora conocemos, a diferencia de antes, es que

$$\langle \phi_b | \delta \mathcal{H} | \phi_a \rangle = (E_a - E_b) \langle \phi_b | \delta_1 \phi_a \rangle, \quad \text{para } a \neq b \quad (\text{A.2.10})$$

Ahora el problema es claro: si existen dos estados con $\phi_b \neq \phi_a$ tal que $E_b = E_a$, entonces la ecuación anterior es inconsistente a menos que $\langle \phi_b | \delta \mathcal{H} | \phi_a \rangle$ sea coher, lo cual no suele ser el caso.

Estados no degenerados

Primero vamos a estudiar el caso mas sencillo posible: el estado no degenerado. En otras palabras: cada estado tiene su propia energía, diferente a cualquier otro estado. En este caso podemos escribir:

$$\langle \phi_b | \delta_1 \phi_a \rangle = \frac{\langle \phi_b | \delta \mathcal{H} | \phi_a \rangle}{(E_a - E_b)}, \quad \text{para } a \neq b \quad (\text{A.2.11})$$

Ahora bien, ¿Qué pasa con el componente de $\delta_1 \phi_a$ proyectado sobre ϕ_a dado por $\langle \phi_a | \delta_1 \phi_a \rangle$? Para encontrar el valor necesitamos imponer la condición de que $\phi_a + \delta_1 \phi_a$ está normalizada, esto es:

$$1 = \langle \phi_a + \delta_1 \phi_a | \phi_a + \delta_1 \phi_a \rangle = 1 + \langle \phi_a | \delta_1 \phi_a \rangle + \langle \phi_a | \phi_a \rangle + O(\varepsilon^2) \quad (\text{A.2.12})$$

De lo cual se deduce la condición de que

$$\text{Re}(\langle \phi_a | \delta_1 \phi_a \rangle) = 0 \quad (\text{A.2.13})$$

No hay que imponer nada a la parte imaginaria del producto $\langle \phi_a | \delta_1 \phi_a \rangle$, y dado que este valor, en realidad, lo podemos elegir libremente, ya que solo representa la elección de fase del vector. En particular elegimos que $\langle \phi_a | \delta_1 \phi_a \rangle$ sea real, de tal modo que la condición de normalización es tan sencilla como

$$\langle \phi_a | \delta_1 \phi_a \rangle = 0 \quad (\text{A.2.14})$$

Volviendo a la ecuación (A.2.11) y usamos que

$$\delta_1 \phi_a = \sum_b |\phi_b\rangle \langle \phi_b | \delta_1 \phi_a \rangle = \sum_{b \neq a} \frac{\langle \phi_b | \delta \mathcal{H} | \phi_a \rangle}{(E_a - E_b)} |\phi_b\rangle \quad (\text{A.2.15})$$

de tal modo que la *perturbación de primer orden* para ϕ_a es:

$$\delta_1 \phi_a = \sum_{b \neq a} \frac{\langle \phi_b | \delta \mathcal{H} | \phi_b \rangle}{(E_a - E_b)} |\phi_b\rangle \quad (\text{A.2.16})$$

Estados degenerados

Supongamos que hay un número de estados $\phi_{a_1}, \phi_{a_2}, \dots, \phi_{a_n}$, todos con la misma energía E_a . En este caso la ecuación (A.2.15) debe ser dividida en dos partes, uno para las la suma de los estados con energías diferentes y otro para los estados con la misma energía, tal que:

$$\delta_1 \phi_a = \sum_{c: E_c \neq E_a} \frac{\langle \phi_c | \delta \mathcal{H} | \phi_a \rangle}{(E_a - E_c)} |\phi_c\rangle + \sum_{b: E_b = E_a} |\phi_b\rangle \langle \phi_b | \delta_1 \phi_a \rangle \quad (\text{A.2.17})$$

A.2.2. Segundo orden

Vamos a calcular ahora el cambio de los valores de la energía debido a una perturbación $\delta \mathcal{H}$ pero ahora para los términos de segundo orden. Las perturbaciones de segundo orden son especialmente importantes cuando los términos de primer orden son nulos, como puede ocurrir con el *efecto Stark* para los estados del hidrógeno $1s_{1/2}, 2p_{3/2} \dots$ y para otros átomos.

Podemos calcular la perturbación de segundo orden debidas solo al término $\delta_1 \mathcal{H}$ (que contiene un solo ε), sin embargo con un pequeño esfuerzo podemos incluir el término $\delta_2 \mathcal{H}$ (ε^2) de tal modo que

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \delta_1 \mathcal{H} + \delta_2 \mathcal{H} \quad (\text{A.2.18})$$

Volviendo a la ecuación original (A.2.4) podemos ver que, los términos de segundo orden a ambos lados son:

$$\mathcal{H}_0 \delta_2 \phi_a + \delta_2 \mathcal{H} \phi_a + \delta_1 \mathcal{H} \delta_1 \phi_a = E_a \delta_2 \phi_a + \delta_2 E_a \phi_a + \delta_1 E_a \delta_1 \phi_a \quad (\text{A.2.19})$$

Caso no degenerado

Vamos a calcular en primera instancia el caso no degenerado, en el que los estados no tienen las mismas energías sin perturbar. Para encontrar los términos de segundo orden, debemos ver que:

$$\langle \phi_a | \mathcal{H}_0 | \delta_2 \phi_a \rangle + \langle \phi_a | \delta_2 \mathcal{H} | \phi_a \rangle + \langle \phi_a | \delta_1 \mathcal{H} | \delta_1 \phi_a \rangle = E_a \langle \phi_a | \delta_2 \phi_a \rangle + \delta_2 E_a + \delta_1 E_a \langle \phi_a | \delta_1 \phi_a \rangle$$

Dado que \mathcal{H}_0 es hermítico, tenemos que los términos $\langle \phi_a | \mathcal{H}_0 | \delta_2 \phi_a \rangle = E_a \langle \phi_a | \delta_2 \phi_a \rangle$ se cancelan, por lo que la ecuación queda de la forma

$$\langle \phi_a | \delta_2 \mathcal{H} | \phi_a \rangle + \langle \phi_a | \delta_1 \mathcal{H} | \delta_1 \phi_a \rangle = \delta_2 E_a + \delta_1 E_a \langle \phi_a | \delta_1 \phi_a \rangle \quad (\text{A.2.20})$$

Elegimos normalizar la fase de los vectores perturbados de tal manera que $\langle \phi_a | \delta_1 \phi_a \rangle = 0$ (como antes), de esta manera tenemos que:

$$\delta_2 E_a = \langle \phi_a | \delta_2 \mathcal{H} | \phi_a \rangle + \langle \phi_a | \delta_1 \mathcal{H} | \delta_1 \phi_a \rangle \quad (\text{A.2.21})$$

El segundo término de la matriz de la derecha puede ser calculado con la perturbación de primer orden:

$$\delta_1 \phi_a = \sum_{b \neq a} \frac{\langle \phi_b | \delta_1 \mathcal{H} | \phi_a \rangle}{(E_a - E_b)} |\phi_b\rangle \quad (\text{A.2.22})$$

Así la perturbación de segundo orden viene dada por

$$\delta_2 E_a = \sum_{b \neq a} \frac{|\langle \phi_b | \delta_1 \mathcal{H} | \phi_a \rangle|^2}{(E_a - E_b)} + \langle \phi_a | \delta_2 \mathcal{H} | \phi_a \rangle \quad (\text{A.2.23})$$

Cuando uno dice que la perturbación de la energía se produce por la emisión y reabsorción de una partícula virtual, como el la perturbación de Lamb (en este caso la partícula es un fotón absorbido por un electrón del átomo de hidrógeno), nos quiere decir que $\delta_2 E_a$ (o una corrección más alta) recibe una contribución importante corrección por parte del estado ϕ_b . Además si ϕ_a es el estado con menor energía (estado fundamental) tenemos que la perturbación de segundo orden es siempre negativa (ya que $E_a - E_b < 0$).

Caso degenerado

El en caso degenerado algunos estados en los que estamos interesados tienen la misma energía de perturbación, para la cual podemos encontrar que las energías perturbadas vienen dadas por:

$$\delta_2 E_a = \sum_{c: E_c \neq E_a} \frac{|\langle \phi_a | \delta_1 \mathcal{H} | \phi_c \rangle|^2}{(E_a - E_c)} + \langle \phi_a | \delta_2 \mathcal{H} | \phi_a \rangle \quad (\text{A.2.24})$$

A.3. Teoría de perturbaciones dependiente del tiempo. Regla de oro de Fermi

Supongamos que $\phi_k(\mathbf{x}, t)$ son soluciones (convenientemente normalizadas y ortogonales) de la ecuación de Schrödinger para el hamiltoniano sin perturbar e independiente del tiempo \mathcal{H}_0 , de tal modo que

$$\mathcal{H}_0 \phi_k = E_k \phi_k \quad \langle \phi_j | \phi_k \rangle = \delta_{jk} \quad (\text{A.3.1})$$

Ahora aplicamos una perturbación en el Hamiltoniano dependiente del tiempo mucho mas pequeño que el Hamiltoniano \mathcal{H}_0 tal que $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V(\mathbf{x}, t)$. Así:

$$i\hbar \frac{d\psi}{dt} = [\mathcal{H}_0 + V(\mathbf{x}, t)] \psi \quad (\text{A.3.2})$$

Si consideramos a los ϕ_k unos autoestados válidos del sistema perturbado, está claro que cualquier estado (representado por $\psi(\mathbf{x}, t)$, un “estado genérico”) puede describirse como

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \sum_k c_k(t) \phi_k(\mathbf{x}) e^{-iE_k t/\hbar} \quad (\text{A.3.3})$$

Nótese que los coeficientes $c_k(t)$ son dependientes del tiempo, lo cual conduce a la posibilidad de que ocurran transiciones entre estados. Introduciendo esto en las ecuaciones anteriores nos dejan una serie de ecuaciones diferenciales:

$$i\hbar \sum_k \frac{dc_k}{dt} \phi_k e^{-iE_k t/\hbar} = \sum_k V c_k(t) \phi_k e^{-iE_k t/\hbar} \quad (\text{A.3.4})$$

Asumamos ahora que el sistema en el instante $t = 0$ era $\phi_i \equiv |i\rangle$. Los coeficientes para $t = 0$ venían dados por $c_k(0) = \delta_{ik}$. Asumiendo un Hamiltoniano suficientemente pequeño de tal modo que los coeficientes, como *primera aproximación*, cumplieran que $c_i(t) \approx 1$ y $c_{k \neq i}(t) \approx 0$, tendríamos que la ecuación (A.3.4) podría escribirse como

$$i\hbar \sum_k \frac{dc_k}{dt} \phi_k e^{-iE_k t/\hbar} \approx V \phi_i e^{-iE_i t/\hbar} \quad (\text{A.3.5})$$

Estamos interesados en calcular la *probabilidad de transición* del estado inicial $|i\rangle$ a un estado final particular $|f\rangle$, ya que está relacionada con la derivada dc_f/dt (siendo f un estado cualquiera), lo cual puede verse fácilmente multiplicando la ecuación anterior por $\langle f| \equiv \phi_f^*$ e integrando, de tal modo que

$$i\hbar \sum_k \frac{dc_k}{dt} e^{-iE_k t/\hbar} \int \phi_f^* d\mathbf{x} = \phi_i e^{-iE_i t/\hbar} \int \phi_f^* V \phi_i d\mathbf{x}$$

y como $\langle i|f\rangle = \delta_{fi}$ (esto es $\int \phi_f^* \phi_i d\mathbf{x} = \delta_{fi}$), pasando todos los términos menos la derivada a la derecha:

$$\frac{dc_f}{dt} = -\frac{i}{\hbar} e^{-i(E_i - E_k)t/\hbar} \int \phi_f^* V \phi_i d\mathbf{x} \quad (\text{A.3.6})$$

Como dijimos antes, la derivada está relacionada con el término de transición T_{fi} , que pertenece a la *matriz de transición* T . Integrando podemos ver que

$$T_{fi} = \langle \phi_f | V | \phi_i \rangle + \sum_{k \neq i} \frac{\langle \phi_f | V | \phi_k \rangle \langle \phi_k | V | \phi_i \rangle}{(E_k - E_i)} \quad (\text{A.3.7})$$

de tal modo que la ecuación diferencial nos queda como:

$$\frac{dc_f}{dt} = -\frac{i}{\hbar} T_{fi} e^{-i(E_i - E_k)t/\hbar} \quad (\text{A.3.8})$$

A.3.1. Regla de Oro de Fermi

Sea P_{fi} la probabilidad de transición del estado $|f\rangle$ en el instante T :

$$P_{fi} = c_f^*(T) c_f(T) \quad (\text{A.3.9})$$

El resultado de la integral nos lleva directamente a que

$$P_{fi} = \frac{4|T_{fi}|^2}{(E_f - E_i)^2} \sin^2 \left[\frac{(E_f - E_i)T}{2\hbar} \right] \quad (\text{A.3.10})$$

Denotando la *probabilidad de transición por unidad de tiempo* Γ_{fi} del estado $|i\rangle$ a $|f\rangle$, de tal modo que

$$\Gamma_{fi} = \frac{dP_{fi}}{dT} \quad (\text{A.3.11})$$

de lo cual se deduce que

$$\Gamma_{fi} = \frac{2|T_{fi}|^2}{\hbar(E_f - E_i)} \sin \left[\frac{(E_f - E_i)T}{\hbar} \right] \quad (\text{A.3.12})$$

Dado que nos interesa ver que pasa cuando $T \rightarrow \infty$, tenemos que solo obtendremos valores interesantes cuando $E_f = E_i$ (ya que tendremos $\sin(0)/0$, esto es, 1), por lo que si $T \rightarrow \infty$, tenemos que

$$\Gamma_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (\text{A.3.13})$$

que la **regla de oro de Fermi**. Otra manera de expresar la regla de oro de Fermi, muy interesante, tiene que ver con la *transición al estado final* $|i\rangle$ *por unidad de tiempo*, esto es, la suma de todas las transiciones que producen i . Para computar esto tendríamos que hacer un sumatorio, pero suponiendo una densidad de estados energéticos $\rho(E)$ ($\rho(E)dE$ es el número de estados que hay entre E y $E + dE$), la probabilidad de transición total es la integral en todo el espectro de energías E_f , pero como hay una delta de Dirac, finalmente resulta que:

$$\Gamma_i = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{fi}|^2 \rho(E_i) \quad (\text{A.3.14})$$

A.4. Métodos variacionales

Vamos a ver como la ecuación de Schrödinger puede ser derivada del método variacional, par amás tarde ver como nos permite obtener soluciones aproximadas a la ecuación de Schrödinger. Para calcular la ecuación de Schrödinger tenemos que encontrar el extremo del funcional $I = \langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle$ bajo la condición de que $\langle \psi | \psi \rangle = 1$. En otras palabras, vamos a buscar cual es la ecuación de Euler-Lagrange que debe satisfacer ψ para que $\delta I = 0$. Esto se puede hacer exigiendo que

$$\delta [\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle - \lambda \langle \psi | \psi \rangle = 0] = 0 \quad (\text{A.4.1})$$

donde λ es el multiplicador de Langrange. Podemos escribir:

$$\delta [\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle - \lambda \langle \psi | \psi \rangle] = \langle \delta \psi | (\mathcal{H} - \lambda) | \psi \rangle + \langle \psi | (\mathcal{H} - \lambda) | \delta \psi \rangle = 0 \quad (\text{A.4.2})$$

Aunque $|\delta \psi\rangle$ y $\langle \delta \psi|$ no son independientes, vamos a ver que si $\delta \psi = \delta u + i\delta v$, esto nos lleva a que

$$\langle \delta \psi | \mathcal{H} - \lambda | \psi \rangle + \langle \psi | (\mathcal{H} - \lambda) | \delta \psi \rangle = \langle \delta u | (\mathcal{H} - \lambda) | \psi + \psi^* \rangle - i \langle \delta v | (\mathcal{H} - \lambda) | \psi - \psi^* \rangle = 0 \quad (\text{A.4.3})$$

para cualquier δu y δv (que son independientes). Entonces las ecuaciones de Euler-Lagrange para este problema variacional son:

$$(\mathcal{H} - \lambda) | \psi + \psi^* \rangle = 0 \quad (\mathcal{H} - \lambda) | \psi - \psi^* \rangle = 0 \quad (\text{A.4.4})$$

de lo cual obtenemos otras ecuaciones:

$$(\mathcal{H} - \lambda) | \psi \rangle = 0 \quad (\mathcal{H} - \lambda) | \psi^* \rangle = 0 \quad (\text{A.4.5})$$

Estas dos ecuaciones son equivalentes a la ecuación de Schrödinger $(\mathcal{H} - E) | \psi \rangle$ donde el multiplicador de Lagrange debe ser un autoestado del Hamiltoniano. Consecuentemente, cualquier función ψ para el que el funcional $I = \langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle$ es estacionario será una autofunción de \mathcal{H} con autovalor E . De otra forma, si ψ es un autoestado de \mathcal{H} siendo E su autovalor correspondiente, I será estacionario.

El método variacional, como vamos a ver, nos permite calcular soluciones de la ecuación de Schrödinger. El método se basa en probar una ecuación ψ que servirá como una solución aproximada. Definiendo la energía E como

$$E = \frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{A.4.6})$$

Sea ψ_k ser un autofunción de \mathcal{H} con autovalor E_k . Entonces:

$$E - E_k = \frac{\langle \psi | (\mathcal{H} - E_k) | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{A.4.7})$$

Si ahora asumimos que la diferencia entre ψ y ψ_k viene dada por un término $\delta \psi$ muy pequeña tal que

$$\psi = \psi_k + \delta\psi \quad \langle \psi_k | \psi \rangle = 0 \quad (\text{A.4.8})$$

De este modo tenemos que:

$$E - E_k = \frac{\langle \psi_k + \delta\psi | \mathcal{H} | \psi_k + \delta\psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\langle \delta\psi | \mathcal{H} | \delta\psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{A.4.9})$$

Esto nos dice que la diferencia entre el valor E y el autovalor real E_k varía cuadráticamente con $\delta\psi$. La perturbación de E más pequeña es de segundo orden, por lo que el término de primer orden δE debe ser nulo. Esto es el llamado **principio variacional**, que dice que la mejor aproximación del autovalor E_k se obtiene cambiando ψ (o de los parámetros de los que dependa ψ), de tal modo que $\delta E = 0$ se satisfaga.

A.5. Momento angular y espín

Las leyes de la naturaleza no deberían depender de como este orientado nuestro laboratorio. Se espera entonces que nuestras teorías sean invariante bajo rotaciones. Esta invariancia bajo rotaciones nos lleva a la existencia de una cantidad conservada, el momento angular. En tres dimensiones es muy conveniente expresar el momento angular J_{ij} , que es la cantidad conservada al rotar el plano ij , como J_k , esto es, la dirección perpendicular al plano ij . En este caso tenemos que se cumple para $i, j, k = 1, 2, 3$ que

$$J_1 \equiv J_{23} \quad J_2 \equiv J_{31} \quad J_3 \equiv J_{12} \quad (\text{A.5.1})$$

o de un modo más compacto:

$$J_k \equiv \sum_j \frac{1}{2} \epsilon_{ijk} J_{ij} \quad J_{ij} = \sum_k \epsilon_{ijk} J_k \quad (\text{A.5.2})$$

Se puede demostrar que la conmutación del vector \mathbf{J} con cualquier otro vector \mathbf{V} verifica que

$$[J_i, V_j] = i\hbar \sum_k \epsilon_{ijk} V_k \quad (\text{A.5.3})$$

De hecho, *un podemos definir un operador vector como aquel que verifica las relaciones de conmutación con los generadores de rotaciones espaciales*. Un operador escalar conmuta con dichos generadores de la forma $[J_i, S] = 0$. Además, se verifica que las relaciones entre componentes de \mathbf{J}

$$[J_i, J_j] = i\hbar \sum_k \epsilon_{ijk} J_k \quad (\text{A.5.4})$$

Usando estas relaciones de conmutación es posible obtener los autovalores de \mathbf{J}^2 y J_3 , así como la acción de \mathbf{J} sobre los autovectores de dichos operadores (recordemos que \mathbf{J}^2 y J_3 conmutan como 0,

por lo que son mutuamente diagonalizables). Los autovalores de \mathbf{J}^2 y J_3 se denotan por los números cuánticos j y m , con j como un *entero o semientero* y m teniendo valores de $-j$ a j . Denotando los autoestados como $|jm\rangle$, tenemos que:

$$J_3|jm\rangle = \hbar m|jm\rangle \quad \mathbf{J}^2|jm\rangle = \hbar^2 j(j+1)|jm\rangle \quad m = -j, -j+1, \dots, j \quad (\text{A.5.5})$$

En general podemos expresar \mathbf{J} como la suma de dos términos, tal que

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (\text{A.5.6})$$

a \mathbf{L} lo llamamos *momento angular espacial* y a \mathbf{S} *momento angular intrínseco* o *espín*. Estos conmutan entre sí

$$[S_i, L_j] = 0 \quad (\text{A.5.7})$$

De tal modo que se verifica

$$[S_i, S_j] = i\hbar \sum_k \epsilon_{ijk} S_k \quad [L_i, L_j] = i\hbar \sum_k \epsilon_{ijk} L_k \quad (\text{A.5.8})$$

Además tenemos las siguientes relaciones, sumamente importantes:

$$J_{\pm}|jm\rangle = (J_1 \pm iJ_2)|jm\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)}|jm \pm 1\rangle \quad (\text{A.5.9})$$

De tal modo que

$$J_1 = \frac{1}{2}(J_+ + J_-) \quad J_2 = \frac{1}{2i}(J_+ - J_-) \quad (\text{A.5.10})$$

A.5.1. Momento angular para $j = 1/2, 1, 3/2$

A.5.2. Representaciones del operador rotación: matrices de rotación

Consideremos un sistema de autovectores $|j, m\rangle$. Queremos encontrar los elementos del operador unitario $U(R)$ que nos permite implementar rotaciones espaciales en el sistema. Recordemos que el operador $U(R)$ viene dado por

$$U(R) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathbf{J} \cdot \boldsymbol{\omega}\right) \quad (\text{A.5.11})$$

La rotación se realiza alrededor de la dirección del vector $\boldsymbol{\omega}$ por un ángulo $|\boldsymbol{\omega}|$ en radianes. $[J^2, J_i] = 0$, tal que $[U(R), J^2] = 0$ y los elementos de matriz de $U(R)$ deben ser diagonales en j tal que

$$\langle j', m' | U(R) | j, m \rangle \propto \delta_{j'j} \quad (\text{A.5.12})$$

Para un j dado, $U(R)$ el operador puede ser representado por la matriz $(2j+1) \times (2j+1)$ y denotado por $D_{m'm}^{(j)}(R)$, cuyos elementos son

$$D_{m'm}^{(j)}(R) \equiv \langle j, m' | U(R) | j, m \rangle \quad (\text{A.5.13})$$

Estas matriz son llamadas las *matrices de rotación* o *matrices de Wigner*. Los vectores de rotación vienen dadas pro la ecuación

$$|j, m\rangle_R = U(R)|j, m\rangle = \sum_{m'} |j, m'\rangle \langle j, m' | U(R) | j, m \rangle \quad (\text{A.5.14})$$

Esto nos dice directamente como obtener $|j, m\rangle_R$ en términos de los elementos de la matriz de rotación:

$$|j, m\rangle_R = \sum_{m'} D_{m'm}^{(j)}(R) |j, m'\rangle \quad (\text{A.5.15})$$

Como ejemplo, la matriz de rotación para un sistema con $j = 1/2$ viene dada por

$$D^{(1/2)}(\theta, \varphi) = \begin{pmatrix} e^{-i\varphi/2} \cos(\theta/2) & -e^{-i\varphi/2} \sin(\theta/2) \\ e^{i\varphi/2} \sin(\theta/2) & e^{i\varphi/2} \cos(\theta/2) \end{pmatrix} \quad (\text{A.5.16})$$

donde θ y φ son los ángulos polares y azimutales propios de las coordenadas esféricas.

A.5.3. Coeficientes de Clebsch-Gordan, símbolos $3j$ y $6j$

Dos sistemas con momentos angulares \mathbf{J}_1 y \mathbf{J}_2 pueden ser considerados juntos como un sistema global de momento angular total $\mathbf{J}_3 = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$. Existen dos bases de autofunciones de este tercer sistema, representadas por $|j_1 j_2 j_3 m_3\rangle$ y $|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle$. Las relaciones vienen dadas por:

$$|j_1 j_2 j_3 m_3\rangle = \sum_{m_1, m_2} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j_3 m_3 \rangle |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \quad (\text{A.5.17})$$

$$|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle = \sum_{m_3} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j_3 m_3 \rangle |j_1 j_2 j_3 m_3\rangle \quad (\text{A.5.18})$$

Los *coeficientes Clebsch-Gordan* son todos reales, por lo que

$$\langle j_1 j_2 j_3 m_3 | j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle = \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j_3 m_3 \rangle \quad (\text{A.5.19})$$

En lugar de usar los coeficientes Clebsch-Gordan para crear los estados del momento \mathbf{J}_3 a partir de los momentos angulares individuales \mathbf{J}_1 y \mathbf{J}_2 , es posible usar estos coeficientes para construir un estado Ψ con un momento angular total cero a partir de los estados $\Psi_{j_1 j_2 j_3}^{m_1 m_2 m_3}$ con *tres* momentos angulares:

$$\Psi = \sum_{m_1, m_2, m_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \Psi_{j_1 j_2 j_3}^{m_1 m_2 m_3} \quad (\text{A.5.20})$$

Los coeficientes que multiplican a estos estados $\Psi_{j_1 j_2 j_3}^{m_1 m_2 m_3}$ son los llamados **símbolos $3j$** , y se relacionan con los coeficientes Clebsch-Gordan de la siguiente manera

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \frac{(-1)^{j_1-j_2-m_3}}{\sqrt{2j_3+1}} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j_3 - m_3 \rangle \quad (\text{A.5.21})$$

Debido a la simetría en la que estos 3 momentos angulares aparecen en el acoplamiento, los símbolos $3j$ son simétricos bajo permutaciones pares de columnas (cambiamos 2 columnas de posición):

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_1 & j_3 & j_2 \\ m_1 & m_3 & m_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_3 & j_2 & j_1 \\ m_3 & m_2 & m_1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.5.22})$$

Mientras que bajo permutaciones impares (cambiamos las 3 columnas de posición):

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_3 & j_1 & j_2 \\ m_3 & m_1 & m_2 \end{pmatrix} \quad (\text{A.5.23})$$

Además tenemos que:

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_2 & j_3 & j_1 \\ m_3 & m_1 & m_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_3 & j_1 & j_2 \\ m_2 & m_3 & m_1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.5.24})$$

Además se verifica que:

$$\left. \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = 0 \text{ a menos que } m_1 + m_2 + m_3 = 0 \text{ y } \begin{matrix} j_1 + j_2 - j_3 \\ j_1 - j_2 + j_3 \\ -j_1 + j_2 + j_3 \end{matrix} \right\} \geq 0 \quad (\text{A.5.25})$$

La última condición se suele denotar por $\Delta(j_1 j_2 j_3)$

A.5.4. Armónicos esféricos

Los armónicos esféricos $Y_l^m(\theta, \varphi)$ son las autofunciones del orbital momento angular orbital, y satisfacen las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$\left[\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \right] Y_l^m + l(l+1) Y_l^m = 0 \quad (\text{A.5.26})$$

Y vienen dadas explícitamente por:

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = (-1)^m \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right]^{1/2} P_l^m(\cos(\theta)) e^{im\varphi} \quad (\text{A.5.27})$$

Es muy usual encontrar en determinados problemas la necesidad de integrar 3 armónicos esféricos (por ejemplo el efecto Stark lineal), para lo cual nos ayudamos de la **fórmula de Gaunt**:

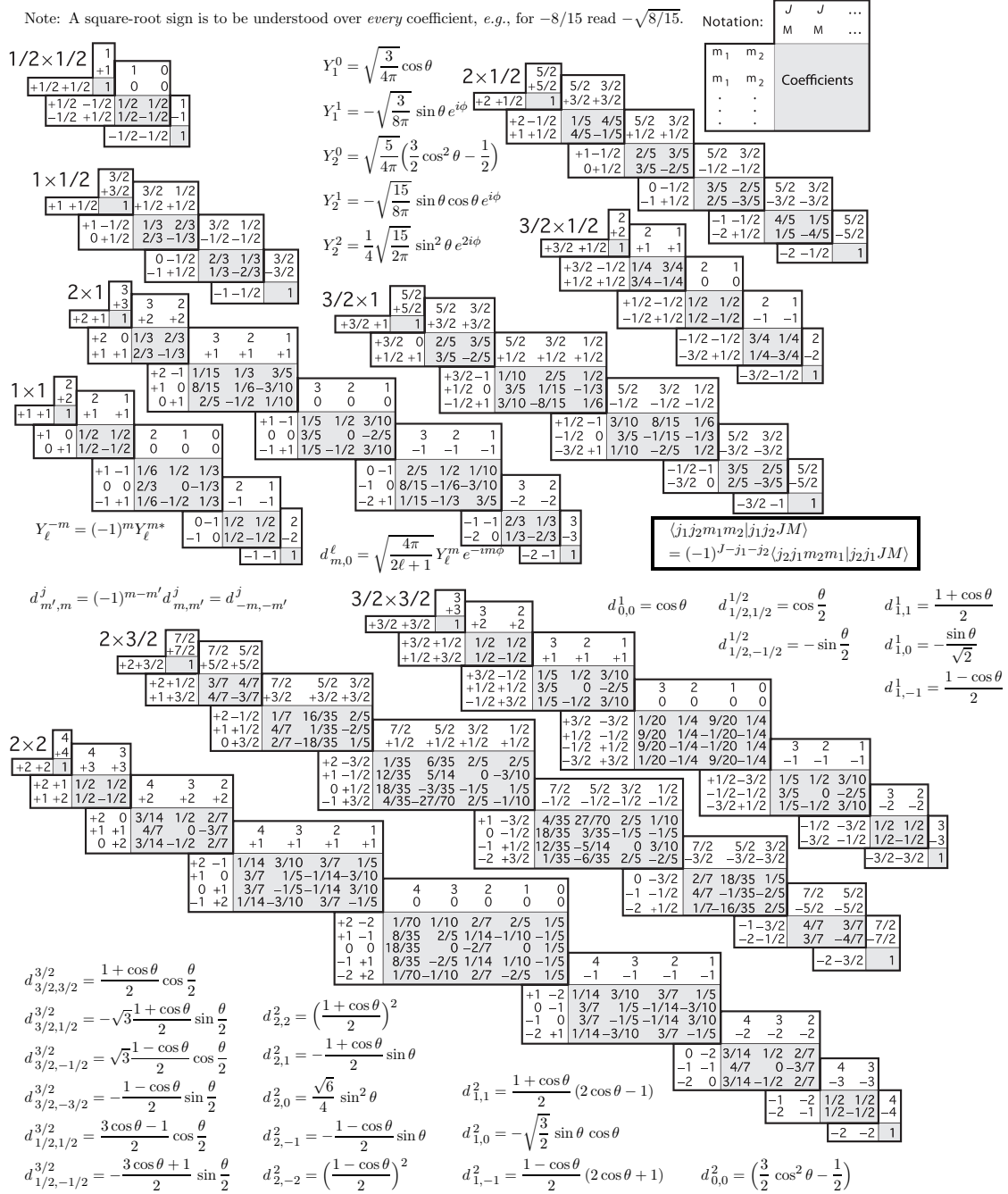


Figura A.1: Coeficientes Clebsch-Gordon

$$\begin{aligned}
 \langle \ell' m' | Y_L^M | \ell m \rangle &\equiv \int (Y_{\ell'}^{m'})^*(\theta, \varphi) Y_L^M(\theta, \varphi) (Y_{\ell}^m)(\theta, \varphi) d\Omega \\
 &= (-1)^{m'} \sqrt{\frac{1}{4\pi} (2\ell' + 1)(2L + 1)(2\ell + 1)} \begin{pmatrix} \ell' & L & \ell \\ -m' & m & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell' & L & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.5.28})
 \end{aligned}$$

De las propiedades de los símbolos $3j$ se puede deducir que esta integral debe verificar, para que no sea nula, las siguientes condiciones:

- $-m' + M + m = 0$
- $\ell' + L + \ell = 2n + 1$ con $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

Aunque es más fácil de recordar estas condiciones de que, ℓ' y m' dependen de las relaciones $L \oplus \ell$, tal que:

$$\ell' = |L - \ell|, |L - \ell| + 1, \dots, L + \ell \quad (\text{A.5.29})$$

y que se debe verificar que $m' = M + m$.

A.5.5. El teorema de Wigner-Eckart

Sean los $|\Phi_j^m\rangle$ los autoestados del momento angular con autovalores $j(j+1)\hbar^2$ y $m_j\hbar$ para J^2 y J_3 respectivamente. Recordar que

$$(J_1 \pm iJ_2)|\Phi_j^m\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)}|\Phi_j^{m \pm 1}\rangle \quad (\text{A.5.30})$$

Sea $|\Psi_j^m\rangle$ otros autoestados del momento angular. Podemos demostrar que

$$\langle \Phi_j^{m+1} | \Psi_j^{m+1} \rangle = \langle \Phi_j^m | \Psi_j^m \rangle \quad (\text{A.5.31})$$

Esto demuestra que $\langle \Phi_j^m | \Psi_j^m \rangle$ es *independiente* de m . Cualquier otro elemento de la matriz con valores de j y m diferentes se anulan:

$$\langle \Psi_{j_3}^{m_3} | O_{j_2}^{m_2} \rangle = 0 \quad (\text{A.5.32})$$

Definimos como un **tensor irreducible** de rango j como un conjunto de $2j + 1$ operadores O_j^m ($m = -j, -j + 1, \dots, j$) que al aplicarle los generadores de rotación

$$[J_3, O_j^m] = \hbar m O_j^m \quad [J_1 \pm iJ_2, O_j^m] = \hbar\sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} O_j^{m \pm 1} \quad (\text{A.5.33})$$

Algunos ejemplos de tensores irreducibles son los *armónicos esféricos*.

Teorema A.1 (Wigner-Eckart). Sea $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j_3 m_3 \rangle$ es el coeficiente de Clebsch-Gordan asociado con el acoplamiento de los momentos angulares \mathbf{J}_1 y \mathbf{J}_2 que componen \mathbf{J}_3 ; y $\langle \Phi || O || \Psi \rangle$, llamada la matriz irreducible elemental, que puede depender de todo menos de las tres componentes m_1, m_2 y m_3 ; el teorema de Wigner-Eckart nos dice que:

$$\langle \Phi_{j_3}^{m_3} | O_{j_1}^{m_1} | \Psi_{j_2}^{m_2} \rangle = \frac{1}{2j_3 + 1} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j_3 m_3 \rangle \langle \Phi || O || \Psi \rangle \quad (\text{A.5.34})$$

El teorema de Wigner-Eckart se puede expresar de otra forma, la **Formula de Landé**. Sea \mathbf{A} un vector cualquiera y \mathbf{J} un momento angular. Esta fórmula nos dice que:

$$\langle \Phi_j^m | \mathbf{A} | \Psi_j^{m'} \rangle = \frac{\langle \Phi_j^m | \mathbf{A} \cdot \mathbf{J} | \Psi_j^m \rangle}{j(j+1)\hbar^2} \langle \Phi_j^m | \mathbf{J} | \Psi_j^{m'} \rangle \quad (\text{A.5.35})$$

A.6. Operadores tensoriales irreducibles

Cosas que mejorar

- No entiendo nada de teoría de perturbación, ni de métodos variacionales ni de la regla de oro.
- Tengo que llegar al tema 3. Hola.