

# Notas Cuantica III

Daniel Vazquez Lago

21 de octubre de 2024



# Índice general

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. Estructura fina del hidrógeno</b>                         | <b>5</b>  |
| 1.1. Postulados y simetrías                                     | 5         |
| 1.1.1. Traslaciones temporales                                  | 6         |
| 1.1.2. Traslaciones espaciales                                  | 6         |
| 1.2. Ecuación de Dirac  | 6         |
| 1.3. Acoplamiento electromagnético en la ecuación de Dirac      | 9         |
| 1.4. Átomo de hidrógeno sin correcciones de mayor orden         | 11        |
| 1.4.1. Valores esperados  | 13        |
| 1.4.2. Funciones de onda de un electrón                         | 13        |
| 1.5. Acoplamiento espín-órbita                                  | 13        |
| 1.6. Corrección relativista a la energía cinética               | 14        |
| 1.7. El término de Darwin                                       | 14        |
| 1.8. Combinamos todas las correcciones                          | 14        |
| 1.9. El desplazamiento Lambda                                   | 14        |
| 1.10. Casos especiales de átomos hidrogenoides                  | 14        |
| 1.10.1. Antihidrógeno   | 14        |
| <b>2. Átomos en campos estáticos e interacciones hiperfinas</b> | <b>15</b> |
| 2.1. Campo magnético  | 15        |
| 2.1.1. Término lineal. Efecto Zeeman y efecto Paschen-Back.     | 15        |
| 2.1.2. Término cuadrático. Diamagnetismo.                       | 15        |
| 2.2. Campo eléctrico  | 15        |
| 2.2.1. Efecto Stark lineal                                      | 15        |
| 2.2.2. Efecto Stark cuadrático                                  | 15        |
| 2.2.3. Ionización debida a un campo electrostático              | 15        |
| 2.3. Estructura hiperfina                                       | 15        |
| 2.3.1. Interacción magnética hiperfina.                         | 15        |
| 2.3.2. Interacción magnética en sistemas de un electrón.        | 15        |
| 2.3.3. Interacción cuadrupolar                                  | 16        |
| 2.3.4. Perturbaciones de isótopos                               | 16        |
| <b>3. Átomos multielectrónicos y moléculas</b>                  | <b>17</b> |
| 3.1. Átomo de helio y molécula de hidrógeno                     | 17        |
| 3.1.1. Estado fundamental de He usando el principio variacional | 17        |
| 3.1.2. Catión de dihidrógeno $H_2^+$                            | 17        |
| 3.2. Átomos con $N$ electrones                                  | 17        |
| 3.2.1. Simetrías del hamiltoniano. Acoplamiento $LS$ y $jj$     | 17        |
| 3.2.2. Aproximaciones de campo central                          | 17        |
| 3.2.3. Interacción espín-órbita                                 | 17        |

|           |  |           |
|-----------|--|-----------|
| 3.2.4.    | El modelo Thomas-Fermi . . . . .                                       | 17        |
| 3.2.5.    | Ecuaciones Hartree-Fock . . . . .                                      | 17        |
| 3.3.      | Moléculas . . . . .  | 17        |
| 3.3.1.    | Aproximación de Bohr-Oppenheimer . . . . .                             | 17        |
| 3.3.2.    | Orbitales moleculares y el método auto-consciente . . . . .            | 18        |
| 3.3.3.    | Orbitales moleculares . . . . .  | 18        |
| <b>4.</b> | <b>Interacción radiación-átomo</b>                                     | <b>19</b> |
| <b>5.</b> | <b>Scattering</b>  | <b>21</b> |
| <b>A.</b> | <b>Apéndice</b>  | <b>23</b> |
| A.1.      | Sistemas de unidades . . . . .   | 23        |
| A.2.      | Teoría de perturbaciones independiente del tiempo . . . . .            | 23        |
| A.2.1.    | Primer orden . . . . .   | 23        |
| A.2.2.    | Segundo orden . . . . .  | 25        |
| A.3.      | Regla de Oro de Fermi . . . . .  | 26        |
| A.3.1.    | Regla de Oro de Fermi . . . . .  | 27        |
| A.4.      | Métodos variacionales . . . . .  | 28        |
| A.5.      | Momento angular y espín . . . . .                                      | 29        |
| A.5.1.    | Momento angular para $j = 1/2, 1, 3/2$ . . . . .                       | 31        |
| A.5.2.    | Representaciones del operador rotación: matrices de rotación . . . . . | 31        |
| A.5.3.    | Coeficientes de Clebsch-Gordan, símbolos $3j$ y $6j$ . . . . .         | 31        |
| A.5.4.    | Armónicos esféricos . . . . .  | 33        |
| A.5.5.    | El teorema de Wigner-Eckart . . . . .                                  | 34        |
| A.6.      | Operadores tensoriales irreducibles . . . . .                          | 35        |

# Capítulo 1

## Estructura fina del hidrógeno

Para encontrar las correcciones relativistas para los orbitales de átomo hidrogenoide usamos la ecuación de Dirac. Esta ecuación puede ser resuelta de manera exacta para un potencial de Coulomb. Sin embargo, los cálculos son pesados, y dado que estas correcciones son pequeñas, es conveniente usar la teoría de perturbaciones para incluir únicamente los términos del orden  $v^2/c^2$  en el hamiltoniano de Dirac.

### 1.1. Postulados y simetrías

Los estados físicos están representados como vectores de un espacio de Hilbert. Las cantidades observables están representadas por operadores hermíticos  $(A^\dagger)_{ij} = a_{ij}^*$  actuando sobre los estados del espacio de Hilbert. El valor de una propiedad representada por el observable  $A$  da como resultado diferente varios autovalores y, tras la medida, el estado del vector del sistema es el autoestado asociado al autovalor obtenido  $\phi_a$ .

La probabilidad de obtener un valor particular es:

$$P(a) = \frac{|\langle \phi_a | \Psi \rangle|^2}{|\langle \phi_a | \phi_a \rangle| |\langle \Psi | \Psi \rangle|} \quad (1.1.1)$$

El estado de un vector cambia a lo largo del tiempo siguiendo la **ecuación de Schrödinger**.

$$i\hbar \frac{d\Psi(t)}{dt} = \mathcal{H}\Psi(t) \quad (1.1.2)$$

donde  $\mathcal{H}$  es el Hamiltoniano del sistema y representa la energía. Las simetrías en la mecánica cuántica están representadas por operadores unitarios lineales (es decir, que el hermítico conjugado y el inverso son iguales  $U^\dagger = U^{-1}$ ). Bajo estos operadores las probabilidades de transición se mantienen:

$$\langle \Psi'_a | \Psi'_b \rangle = \langle U\Psi_a | U\Psi_b \rangle = \langle \Psi_a | U^\dagger U \Psi_b \rangle = \langle \Psi_a | \Psi_b \rangle \quad (1.1.3)$$

Son especialmente importantes las simetrías representadas por un operador unitario que estén arbitrariamente cerca del operador identidad  $\mathbf{1}$ , de tal modo que podamos escribir:

$$U_\epsilon = \mathbf{1} + i\epsilon T + O(\epsilon^2) \quad (1.1.4)$$

donde  $\epsilon$  es un número real infinitesimal, y  $T$  es un operador que no depende de  $\epsilon$ . La condición para que  $U^\dagger U = \mathbf{1}$  es que  $T$  debe verificar que  $T = T^\dagger$ . Si tomamos ahora  $\epsilon = \theta/n$  donde  $\theta$  es algún tipo de parámetro independiente de  $n$  (y finito), y aplicamos la transformación  $n$  veces tenemos que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left( 1 + \frac{i\theta T}{n} \right) = e^{i\theta T} = U(\theta) \quad (1.1.5)$$

Al operador  $T$  se le llama **generador de simetría**. Muchos de los observables están representados por este tipo de operadores. Bajo una transformación de simetría  $\Psi' = U\Psi$ , el valor esperado de un observable  $A$  debería seguir la siguiente transformación:

$$\langle \Psi | A | \Psi \rangle \rightarrow \langle \Psi' | A | \Psi' \rangle = \langle \Psi | U^{-1} A U | \Psi \rangle \quad (1.1.6)$$

La matriz  $A$  bajo dicha transformación puede ser hallada transformando el observable

$$A \rightarrow A' = U^{-1} A U \quad (1.1.7)$$

Si tomamos  $U$  como 1.1.4, tendremos que el operador  $A$  se transforma como:

$$A \rightarrow A' = A - i\epsilon [T, A] \quad (1.1.8)$$

El efecto de transformaciones de simetría infinitesimales en cualquier operador puede ser expresado a través de *las relaciones de conmutación entre el operador y el generador de simetría*.

### 1.1.1. Traslaciones temporales

### 1.1.2. Traslaciones espaciales

## 1.2. Ecuación de Dirac

Dado que necesitamos usar la ecuación de Dirac para introducir las correcciones necesarias para estudiar la estructura atómica, es necesario hacer una introducción relativamente extensa a la misma, lo cual implica necesariamente usar la notación relativista. Sabemos bien que los operadores momento y energía se escriben como:

$$\mathbf{p} \rightarrow -i\hbar\nabla \quad E \rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \quad (1.2.1)$$

que, aplicados a la ecuación de dispersión clásica  $\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V = E$ , nos lleva directamente a la ecuación de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + V\Psi = i\hbar\partial_t\Psi \quad (1.2.2)$$

Como hemos dicho, necesitamos introducir la notación cuadvectorial relativista, por lo que haremos un breve repaso. El vector energía-momento *contravariante* viene dado por  $p^\mu = (E/c, p_x, p_y, p_z) = (E/c, \mathbf{p}) = (p_0, p_1, p_2, p_3)$ . El vector energía momento en su versión *covariante* viene dado por  $p_\mu = (E/c, -\mathbf{p})$ . Para ir de un vector covariante a uno contravariante (y viceversa) usamos el *tensor métrico* o *tensor de Minkowski*:

$$g^{\mu\nu} = g_{\mu\nu} = \eta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.2.3)$$

de tal modo  $p_\nu = g_{\mu\nu}p^\mu$ . Cuando vemos dos índices repetidos, uno covariante (abajo) y otro contravariante (arriba) están sumados sobre todos sus términos (en este caso, y para que sirva de

ejemplo,  $p_\nu = g_{\mu\nu}p^\mu \Leftrightarrow p_\nu = \sum_\mu g_{\mu\nu}p^\mu$ ). A esto se le llama **convenio de suma de Einstein**. Entonces el *producto escalar* del cuadrimomento es:

$$g_{\mu\nu}p^\mu p^\nu = \frac{E^2}{c^2} - p_x^2 - p_y^2 - p_z^2 = m^2 c^2 \quad (1.2.4)$$

La formula cuántica es transformar estos observables en operadores, de tal forma que:

$$p_\mu = (E/c, \mathbf{p}) \rightarrow i\hbar\partial_\mu \quad p^\mu = (E/c, \mathbf{p}) \rightarrow i\hbar\partial^\mu \quad (1.2.5)$$

$$\partial_\mu \equiv \frac{\partial}{\partial x^\mu} = \left( \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t}, \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad \partial^\mu \equiv \frac{\partial}{\partial x_\mu} = \left( \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t}, -\frac{\partial}{\partial x}, -\frac{\partial}{\partial y}, -\frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (1.2.6)$$

$$\square \equiv \partial^\mu \partial_\mu = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \nabla^2 \quad (1.2.7)$$

La relación de dispersión relativista  $E^2 - \mathbf{p}^2 c^2 = m^2 c^4$  puede ser entonces descrito de forma covariante<sup>1</sup>, de tal modo que  $c^2 p^\mu p_\mu = m^2 c^4$ , o directamente  $p^2 - m^2 c^2 = 0$ <sup>2</sup>. De este modo podríamos obtener la *ecuación de Klein-Gordon* para una partícula libre ( $V=0$ ):

$$-\hbar^2 \partial^\mu \partial_\mu \Psi - m^2 c^2 \Psi = 0 \quad -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} + \nabla^2 \Psi = \left( \frac{mc}{\hbar} \right)^2 \Psi \quad \square \Psi + \left( \frac{mc}{\hbar} \right)^2 \Psi = 0 \quad (1.2.8)$$

Incluso antes de que Klein-Gordon propusieran esta ecuación, Schrödinger mismo penso que esta sería la manera de hacer efectiva la teoría cuántica. Sin embargo, después de incluir las interacciones electromagnéticas, no se obtuvieron los resultados esperados para la estructura fina del hidrógeno, y la descarto a favor de la solución no relativista (que no incluye la estructura fina). Otro problema con la ecuación de Klein-Gordon es que lleva a términos positivos y negativos de la densidad de probabilidad. La conclusión inevitable: que la ecuación de Klein-Gordon no da una respuesta consistente a los sistemas relativistas de una sola partícula<sup>3</sup>.

El origen de la probabilidad de densidad negativa de la ecuación Klein-Gordon radica en el término de segundo orden del tiempo. Buscando una ecuación de primer orden compatible con la relación relativista  $p^\mu p_\mu - m^2 c^2 = 0$ , Dirac trato de factorizarla. Suponiendo que somos capaces de escribir

$$(p^\mu p_\mu - m^2 c^2) = (\beta^\kappa p_\kappa + mc)(\gamma^\lambda p_\lambda - mc) \quad (1.2.9)$$

donde  $\beta^\kappa$  y  $\gamma^\lambda$  son 8 coeficientes por determinar. Multiplicando los términos de la derecha:

$$p^\mu p_\mu - m^2 c^2 = \beta^\kappa \gamma^\lambda p_\kappa p_\lambda - mc(\beta^\kappa - \gamma^\kappa)p_\kappa - m^2 c^2 \quad (1.2.10)$$

Para esta ecuación es necesario hacer lineal el término de la parte derecha de la ecuación, para lo cual debemos imponer la condición  $\beta^\kappa = \gamma^\kappa$ , quedándonos algo como

<sup>1</sup>El término *contravariante* se usa aquí de una manera diferente a la que podemos encontrar en la expresión *vector covariante*. En resumen: una *ecuación covariante* es una expresión en la que a ambos lados tenemos tensores del mismo rango (excluyendo los que se encuentran sumando, evidentemente).

<sup>2</sup>Nótese que existe una diferencia clara entre  $p^2 = p^\mu p_\mu$  y  $\mathbf{p}^2$ .

<sup>3</sup>De hecho, una ecuación no relativista puede ser suficiente para describir consistentemente estados de una sola partícula para altas energías ya que el número de partículas no es una cantidad conservada: pueden crearse pares de partículas y antipartículas. La manera correcta de hacer una interpretación relativista de funciones de ondas se encuentra en el formalismo de la Teoría Cuántica de Campos. En este formalismo la ecuación de ondas de Dirac, por ejemplo, aparece como la matriz elemental de un campo cuántico entre un sistema de una sola partícula y el vacío, y no como una amplitud de probabilidad.

$$p^\mu p_\mu = \gamma^\kappa \gamma^\lambda p_\kappa p_\lambda \quad (1.2.11)$$

Los coeficientes  $\gamma^\kappa$  que estamos buscando no pueden ser “solo números”, deben de ser matrices, de al menos una dimensión 4x4, que deben satisfacer la relación de conmutación  $\{\gamma^\mu, \gamma^\nu\} = \gamma^\mu \gamma^\nu + \gamma^\nu \gamma^\mu = 2g^{\mu\nu}$  donde  $g^{\mu\nu}$  es el tensor métrico que hemos definido previamente. Entonces tenemos que

$$(p^\mu p_\mu - m^2 c^2) = (\gamma^\kappa p_\kappa + mc)(\gamma^\kappa p_\kappa - mc) = 0 \quad (1.2.12)$$

eligiendo particularmente la relación  $(\gamma^\lambda p_\lambda - mc) = 0$  de tal modo que obtenemos la **ecuación de Dirac para la partícula libre**:

$$(i\hbar \gamma^\mu \partial_\mu - mc)\Psi = 0 \quad (1.2.13)$$

Necesitamos explicitar las  $\gamma$  matrices para cada término. En el límite no relativista, la manera mas conveniente de representarlas es la llamada **representación estándar**, que escalar

$$\gamma^0 = \begin{pmatrix} \mathbb{I} & 0 \\ 0 & \mathbb{I} \end{pmatrix} \quad \gamma^i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ -\sigma_i & 0 \end{pmatrix} \quad i = 1, 2, 3 \quad (1.2.14)$$

donde  $\sigma_i$  son las **matrices de Pauli**, dadas por

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.2.15)$$

Las siguientes relaciones aplicadas a las matrices de Pauli:

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\epsilon_{ijk}\sigma_k \quad \sigma_i \sigma_j = i\sigma_k \quad \sigma_i^2 = 1 \quad \sigma_i \sigma_j + \sigma_j \sigma_i = 2\delta_{ij} \quad \sigma_2 \sigma_k^* = -\sigma_k \sigma_2 \quad (1.2.16)$$

$$\sigma_i^\dagger = \sigma_i = \sigma_i^\dagger \quad (\mathbf{a} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \cdot (\mathbf{b} \cdot \boldsymbol{\sigma}) = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} + i\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \quad \boldsymbol{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3) \quad (1.2.17)$$

La relación  $\sigma_i \sigma_j = i\sigma_k$  nos indica que las matrices 1,2,3 permutan; aunque realmente la expresión correcta sería  $\sigma_i \sigma_j = \delta_{ij} + i\epsilon_{ijk}\sigma_k$ .

La ecuación de Dirac así escrita  $(i\hbar \gamma^\mu \partial_\mu - mc)\Psi = 0$  esta escrito en su forma covariante, pero para nuestros propósitos será más conveniente escribirlo en los términos de las siguientes matrices:

$$\beta \equiv \gamma^0 \quad \beta\alpha_1 = \gamma^1 \quad \beta\alpha_2 = \gamma^2 \quad \beta\alpha_3 = \gamma^3 \quad \alpha_k = \gamma^0 \gamma^k = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_k \\ \sigma_k & 0 \end{pmatrix} \quad (1.2.18)$$

Entonces la ecuación de Dirac se transforma en:

$$i\hbar \left( \beta \partial_0 + \beta\alpha_1 \partial_1 + \beta\alpha_2 \partial_2 + \beta\alpha_3 \partial_3 - \frac{mc}{i\hbar} \right) \Psi = 0 \quad (1.2.19)$$

multiplicando la izquierda por  $\beta$  tenemos que (recordar que  $\beta^2 = 1$ ):

$$i\hbar \left( \partial_0 + \alpha_1 \partial_1 + \alpha_2 \partial_2 + \alpha_3 \partial_3 - \beta \frac{mc}{i\hbar} \right) \Psi = 0 \quad (1.2.20)$$

$$i\hbar \partial_0 \Psi = i\hbar \left( -\alpha_1 \partial_1 - \alpha_2 \partial_2 - \alpha_3 \partial_3 + \beta \frac{mc}{i\hbar} \right) \Psi \quad (1.2.21)$$

Pero como  $i\hbar(-\alpha_1 \partial_1 - \alpha_2 \partial_2 - \alpha_3 \partial_3) = \boldsymbol{\alpha} \mathbf{p}$  y  $\partial_0 = \frac{1}{c} \partial_t$ , tenemos que:

$$(c\boldsymbol{\alpha} \mathbf{p} + \beta mc^2) \Psi = E \Psi \quad (1.2.22)$$



El operador  $H_D = c\boldsymbol{\alpha}\mathbf{p} + \beta mc^2$  es conocido como el **Hamiltoniano de Dirac** para una partícula libre. La **ecuación de Dirac independiente del tiempo** es:

$$(c\boldsymbol{\alpha}\mathbf{p} + \beta mc^2)\Psi = E\Psi \quad (1.2.23)$$

La cual, dado que  $\Psi$  es una función de 4 componentes llamado biespinor (2 espinores), tal que

$$\Psi \equiv \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} \quad (1.2.24)$$

De tal modo que la ecuación de Dirac para la partícula libre se acaba convirtiendo en 4 ecuaciones:

$$\begin{aligned} c(p_x - ip_y)\psi_4 + cp_z\psi_3 + (mc^2 - E)\psi_1 &= 0 \\ c(p_x + ip_y)\psi_3 - cp_z\psi_4 + (mc^2 - E)\psi_2 &= 0 \\ c(p_x - ip_y)\psi_2 + cp_z\psi_1 - (mc^2 - E)\psi_3 &= 0 \\ c(p_x + ip_y)\psi_1 - cp_z\psi_2 - (mc^2 - E)\psi_4 &= 0 \end{aligned} \quad (1.2.25)$$

Usando las matrices de pauli podemos redefinir este problema en función de los espinores  $\psi_u$  y  $\psi_v$ , definidos como

$$\psi_u = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \quad \psi_v = \begin{pmatrix} \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} \quad (1.2.26)$$

$$c\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}\psi_v + (mc^2 - E)\psi_u = 0 \quad (1.2.27)$$

$$c\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}\psi_u + (mc^2 - E)\psi_v = 0 \quad (1.2.28)$$

De la ecuación 1.2.27 se deduce que:

$$\psi_u = \frac{c\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}}{E - mc^2}\psi_v \quad (1.2.29)$$

Si hicieramos una aproximación no relativista (suponiendo  $\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p} = p \approx mv$ , donde  $(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})^2 = p^2$  viene del 2 término de la ecuación 1.2.17) podríamos deducir la ecuación de Schrödinger.

### 1.3. Acomplamiento electromagnético en la ecuación de Dirac

Vamos a considerar un campo electromagnético dado por el vector  $\mathbf{A}$  y el campo escalar  $\phi$ . Recordar que los campos magnéticos y eléctricos se pueden deducir de estos potenciales desde las ecuaciones

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \nabla \phi \quad (1.3.1)$$

Actualmente, la mejor manera de describir las interacciones electromagnéticas es obligando al Lagrangiano de Dirac a ser invariante bajo cierto tipo de transformaciones gauge locales. Se puede demostrar que este *principio de invariancia local de gauge* nos lleva desde el Hamiltoniano de Dirac  $H_0 = c\boldsymbol{\alpha}\mathbf{p} + \beta mc^2$  al Hamiltoniano de Dirac con interacción con el campo electromagnético  $H = \alpha(c\mathbf{p} - q\mathbf{A}) + \beta mc^2 + q\phi$ . La **ecuación de Dirac para una partícula en presencia de campo electromagnético**:

$$(\alpha(c\mathbf{p} - q\mathbf{A}) + \beta mc^2 + q\phi)\psi = E\psi \quad (1.3.2)$$

En su versión con dos componentes (con espinores)

$$\sigma(c\mathbf{p} - q\mathbf{A})\psi_v + (\beta mc^2 + q\phi)\psi_u = E\psi_u \quad (1.3.3)$$

$$\sigma(c\mathbf{p} - q\mathbf{A})\psi_u - (\beta mc^2 - q\phi)\psi_v = E\psi_v \quad (1.3.4)$$

De la ecuación 1.3.4 se deduce que:

$$\psi_v = \frac{\sigma(c\mathbf{p} - q\mathbf{A})}{E + mc^2 - q\phi}\psi_u \quad (1.3.5)$$

Insertamos esto en la ecuación 1.3.3, y denotando  $E' = E - mc^2$  y  $\boldsymbol{\pi} = \mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A}$ :

$$\sigma(c\mathbf{p} - q\mathbf{A})\frac{\sigma(c\mathbf{p} - q\mathbf{A})}{E + mc^2 - q\phi}\psi_u + (mc^2 + q\phi)\psi_u = E\psi_u \quad (1.3.6)$$

$$\frac{c^2}{E' + 2mc^2 - q\phi}(\sigma\boldsymbol{\pi})^2\psi_u = (E' - q\phi)\psi_u \quad (1.3.7)$$

$$(E' - q\phi)\psi_u = \frac{1}{2m}K(\sigma\boldsymbol{\pi})^2\psi_u \quad (1.3.8)$$

donde

$$K = \frac{2mc^2}{E' + 2mc^2 - q\phi} \quad (1.3.9)$$

Dado que la energía cinética  $E'$  (siendo precisos  $E' - q\phi \ll 2mc^2$ ) tenemos que  $K \approx 1$  y podemos obtener que

$$(E' - q\phi)\psi_u = \frac{1}{2m}(\sigma\boldsymbol{\pi})^2\psi_u \quad (1.3.10)$$

Se puede probar la ecuación siguiente

$$(\sigma\boldsymbol{\pi})^2 = \left(\mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A}\right)^2 - \frac{q\hbar}{c}\boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla \times \mathbf{A}) \quad (1.3.11)$$

que si la insertamos en la ecuación 1.3.10 obtenemos:

$$(E' - q\phi)\psi_u = \left[ \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A}\right)^2 - \frac{q\hbar}{2mc}\boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla \times \mathbf{A}) \right] \psi_u \quad (1.3.12)$$

$$E'\psi_u = \left[ \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A}\right)^2 - \frac{q\hbar}{2mc}\boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla \times \mathbf{A}) + q\phi \right] \psi_u \quad (1.3.13)$$

esta es la ecuación de Dirac del orden de  $v/c$ . También se la conoce como la **ecuación de Pauli** porque previamente fue estudiada por Pauli, aunque por diferentes razones. Esta predice la interacción entre los campos magnéticos  $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$  y el operador espín del espín  $1/2$   $\mathbf{S} = \hbar\boldsymbol{\sigma}/2$ . Ahora necesitamos ampliar esta aproximación al siguiente término, el cual implica el orden  $v^2/c^2$ , de tal modo que el término  $K$  se transforma en

$$K \approx 1 - \frac{E' - q\phi}{2mc^2} \quad (1.3.14)$$

Saltándonos una tediosa derivación matemática, podemos llegar a la ecuación final que nos interesa:

$$(E' - q\phi)\varphi = \left[ \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A}\right)^2 - \frac{q\hbar}{2mc}\boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla \times \mathbf{A}) - \frac{p^4}{8m^3c^2} + \frac{\hbar^2 q}{8m^2c^2}\nabla^2\phi + \frac{\hbar q}{4m^2c^2}\boldsymbol{\sigma} \cdot [(\nabla\phi) \times \mathbf{p}] \right] \varphi \quad (1.3.15)$$

Esta es la ecuación Dirac para una partícula cargada, y será suficiente como para estudiar las correcciones relativistas al primer orden del hidrógeno. 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, según la ecuación  $1/\lambda = E/hc$ . Para  $E = 1\text{eV}$  tendríamos una energía asociada de  $8065,5\text{cm}^{-1}$ . Entonces tenemos, para un electrón  $q = -e$ :

- El potencial eléctrico  $e\phi$  tiene un valor de  $10\text{cm}^{-1}$  o  $\sim 12\text{eV}$ .
- El término  $\frac{1}{2m} (\mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A})^2$  tiene una contribución aproximada de  $10^5\text{cm}^{-1}$ , 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  $1\text{cm}^{-1}$  ( $1,2 \cdot 10^{-4}\text{eV}$ ).
- La corrección relativista de la energía cinética  $\frac{p^4}{8m^3c^2}$  aporta  $1\text{cm}^{-1}$  ( $1,2 \cdot 10^{-4}\text{eV}$ ).
- 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  $0,1\text{cm}^{-1}$ .
- 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 ( $10^{-5}\text{eV}$ ), aunque para átomos pesados puede llegar a ser considerablemente mayor, de  $10$  a  $10^3\text{cm}^{-1}$  ( $0.0012\text{eV}$  a  $0.12\text{eV}$ ). Si por ejemplo  $\phi$  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:

$$-\frac{\hbar e}{4m^2c^2} \boldsymbol{\sigma} [(\nabla \phi) \times \mathbf{p}] = -\frac{e}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{d\phi}{dr} \mathbf{S}(\mathbf{r} \times \mathbf{p}) = -\frac{e}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{d\phi}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (1.3.16)$$

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.

## 1.4. Atomo de hidrógeno sin correcciones de mayor orden

En esta sección vamos a ver como resolver la ecuación de Schrödinger para un átomo hidrogenoide, aunque de manera bastante escueta. Para un electrón en un campo eléctrico estático sin tener en cuenta las interacciones relativistas de la ecuación 1.3.15, la función de onda viene dada por

$$(E + e\phi)\psi = \frac{p^2}{2m}\psi \quad (1.4.1)$$

Para energías no relativistas tenemos que  $E' \approx mv^2/2$ . Si escribimos directamente la energía como  $E$  en vez de  $E'$ ,  $\mathbf{p}$  como  $-i\hbar\nabla$  y  $e\phi = -V$  obtenemos que

$$\mathcal{H}\psi = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi = E\psi \quad (1.4.2)$$

En coordenadas esféricas:

$$r^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \psi + \frac{2mr^2}{\hbar^2} (E - V) \psi = \frac{1}{\hbar^2} L^2 \psi \quad (1.4.3)$$

donde

$$L^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (1.4.4)$$

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

$$\psi(r, \theta, \phi) = \frac{1}{r} u(r) Y(\theta, \phi) = R(r) Y(\theta, \phi) \quad (1.4.5)$$

La solución es ridículamente extensa, y poco didáctica. Existen decenas de manuales y apuntes donde se ve la solución paso por paso, y no es relevante para el estudio de la asignatura. Las energías válidas para estos sistemas, en unidades del sistema internacional son:

$$E_n = - \left[ \frac{m}{2\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \right] \frac{Z^2}{n^2} = -\frac{1}{2} \alpha^2 m c^2 \frac{Z^2}{n^2} = \frac{E_1}{n^2} \quad (1.4.6)$$

donde  $E_1$  es la energía del estado base. 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

$$|nlm\rangle \equiv \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) = \frac{1}{r} u_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (1.4.7)$$

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

$$u_{nl}(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)! Z}{n^2 [(n+l)!]^3 a_0}} \left( \frac{2Zr}{na_0} \right)^{l+1} e^{Zr/(na_0)} L_{n+l}^{2l+1} \left( \frac{2Zr}{na_0} \right) \quad (1.4.8)$$

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  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$
- **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  $s, p, d, f, g, \dots$ <sup>4</sup> 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:

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \quad (1.4.9)$$

<sup>4</sup>los nombres se deben a: s (sharp), p (principal), d (difused), f (fundamental); y para los siguientes se decidió seguir el alfabeto.

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:

$$\psi^* \psi d\tau = \frac{1}{r^2} u_{nl}^2(r) Y_l^{m*}(\theta, \varphi) Y_l^m(\theta, \varphi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \quad (1.4.10)$$

#### 1.4.1. Valores esperados

#### 1.4.2. Funciones de onda de un electrón

$$\Psi = \begin{pmatrix} R_1(r) Y_l^{m-\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \\ R_1(r) Y_l^{m+\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \end{pmatrix} \quad (1.4.11)$$

### 1.5. Acoplamiento espín-órbita

En el sistema en reposo del electrón, el objeto en movimiento es el núcleo. El movimiento de la carga nuclear crea un campo magnético que interacciona con el campo magnético intrínseco del electrón (procedente de su momento). Desde un punto de vista clásico, esta interacción produciría que un torque tratase de alinear el espín del electrón con la dirección del campo. Por otro lado, es probable que no nos interese estudiar el problema usando el electrón como sistema de referencia inercial, sino que nos interesa estudiar el punto de vista del núcleo, por lo que lo único que vería el electrón es la carga eléctrica del núcleo, y por tanto interaccionaría con el campo coulombiano eléctrico. Este punto de vista es correcto (si ignoramos el momento intrínseco del núcleo), pero la electrodinámica nos dice que un dipolo magnético moviéndose (electrón) adquiere un momento dipolar eléctrico, y en el sistema en reposo del núcleo, la interacción espín-órbita se debe a la interacción del campo eléctrico del núcleo con el momento eléctrico dipolar debido al movimiento del electrón.

El potencial electrostático depende únicamente de  $r$ , y de la ecuación 1.3.16 podemos deducir el siguiente hamiltoniano para la interacción espín-órbita:

$$\mathcal{H}_{SO} = -\frac{e}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{d\phi}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \xi(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (1.5.1)$$

Para átomos hidrogenoides tales que  $\phi = Ze/r$  tenemos que

$$\xi(r) = \frac{Ze^2}{2m^2 c^2 r^3} \quad (1.5.2)$$

El Hamiltoniano para un solo electrón con una interacción espín orbita se convierte en  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{SO}$ , donde

$$\mathcal{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \quad \mathcal{H}_{SO} = \xi(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (1.5.3)$$

El término  $\mathcal{H}_{SO}$  será tratado como una pequeña perturbación. Si los estados hidrogenoides  $|nlsm\rangle$  son no degenerados, la corrección a primer orden obtenida de una pequeña perturbación independiente del tiempo será

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \mathcal{H}_{SO} | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (1.5.4)$$

**1.6. Corrección relativista a la energía cinética**

**1.7. El término de Darwin**

**1.8. Combinamos todas las correcciones**

**1.9. El desplazamiento Lambda**

**1.10. Casos especiales de átomos hidrogenoides**

**1.10.1. Antihidrógeno**

## Capítulo 2

# Átomos en campos estáticos e interacciones hiperfinas

### 2.1. Campo magnético

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

2.1.2. Término cuadrático. Diamagnetismo.

### 2.2. Campo eléctrico

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. Catión 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-Oppenheimer

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  $M_{\alpha}$ ,  $p_i^2/2m$  es el operador energía cinética para el electrón  $i$ -ésimo de masa  $m$ ,  $Q_{\alpha}$  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**



## **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),  $\phi_a$  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  $\varepsilon$ . 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  $\delta E_a$  y  $\delta\phi_a$  están dados por una serie de potencias de  $\varepsilon$ :

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

con el valor de  $\delta_n E_a$  y  $\delta_n \phi_a$  proporcional a  $\varepsilon^n$ . 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  $\varepsilon$ . Aquellas que vayan con  $\varepsilon^2$  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  $\varepsilon$ :

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

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

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

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  $\delta_a$  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:

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

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  $\phi_a$  es:

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



### 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 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  $\varepsilon$ ), sin embargo con un pequeño esfuerzo podemos incluir el término  $\delta_2 \mathcal{H}$  ( $\varepsilon^2$ ) 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  $\phi_b$ . Además si  $\phi_a$  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  $\phi_k$  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*  $\Gamma_{fi}$  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  $\psi$  para que  $\delta I = 0$ . Esto se puede hacer exigiendo que

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

donde  $\lambda$  es el multiplicador de Langrande. 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  $\delta u$  y  $\delta v$  (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  $\psi$  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  $\psi$  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  $\psi$  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  $\psi_k$  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  $\psi$  y  $\psi_k$  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  $\delta E$  debe ser nulo. Esto es el llamado **principio variacional**, que dice que la mejor aproximación del autovalor  $E_k$  se obtiene cambiando  $\psi$  (o de los parámetros de los que dependa  $\psi$ ), 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 matrices son llamadas las *matrices de rotación* o *matrices de Wigner*. Los vectores de rotación vienen dadas por 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  $\theta$  y  $\varphi$  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:

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

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

Los *coeficientes Clebsh-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 Clebsh-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  $\Psi$  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  $\Delta(j_1 j_2 j_3)$



Note: A square-root sign is to be understood over *every* coefficient, e.g., for  $-8/15$  read  $-\sqrt{8/15}$ .

Notation:

|       |       |              |
|-------|-------|--------------|
| $J$   | $J$   | ...          |
| $M$   | $M$   | ...          |
| $m_1$ | $m_2$ |              |
| $m_1$ | $m_2$ | Coefficients |
| ...   | ...   |              |
| ...   | ...   |              |

$Y_0^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$   
 $Y_1^0 = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi}$   
 $Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left( \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right)$   
 $Y_2^1 = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi}$   
 $Y_2^2 = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\phi}$

$d_{m',m}^j = (-1)^{m-m'} d_{-m,-m'}^j$   
 $d_{m,0}^j = \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} Y_{\ell}^m e^{-im\phi}$

$\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 J M \rangle$   
 $= (-1)^{J-j_1-j_2} \langle j_2 j_1 m_2 m_1 | j_2 j_1 J M \rangle$

$d_{3/2,3/2}^{3/2} = \frac{1+\cos\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2}$   
 $d_{3/2,1/2}^{3/2} = -\sqrt{3} \frac{1+\cos\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2}$   
 $d_{3/2,-1/2}^{3/2} = \sqrt{3} \frac{1-\cos\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2}$   
 $d_{3/2,-3/2}^{3/2} = -\frac{1-\cos\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2}$   
 $d_{1/2,1/2}^{3/2} = -\frac{3\cos\theta-1}{2} \cos \frac{\theta}{2}$   
 $d_{1/2,-1/2}^{3/2} = -\frac{3\cos\theta+1}{2} \sin \frac{\theta}{2}$

$d_{2,2}^2 = \left( \frac{1+\cos\theta}{2} \right)^2$   
 $d_{2,1}^2 = -\frac{1+\cos\theta}{2} \sin \theta$   
 $d_{2,0}^2 = \frac{\sqrt{6}}{4} \sin^2 \theta$   
 $d_{2,-1}^2 = -\frac{1-\cos\theta}{2} \sin \theta$   
 $d_{2,-2}^2 = \left( \frac{1-\cos\theta}{2} \right)^2$

$d_{1,1}^2 = \frac{1+\cos\theta}{2} (2\cos\theta-1)$   
 $d_{1,0}^2 = -\sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta \cos \theta$   
 $d_{1,-1}^2 = \frac{1-\cos\theta}{2} (2\cos\theta+1)$   
 $d_{0,0}^2 = \left( \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right)$

Figura A.1: Coeficientes Clebsch-Gordon

#### 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:

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

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**:

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

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,  $\ell'$  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 depende 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.