9.9 TEORÍA DE PERTURBACIONES DEPENDIENTE DEL TIEMPO

Hamiltoniano independiente del tiempo: $\hat{H}^0$

→ Sin perturbaciones dependiente del tiempo; Ejm: Radiación: $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \sin(kx - \omega t)$

Perturbación dependiente del tiempo: $H'(t)$.

Ec. Schrödinger independiente del tiempo (problema sin perturbar):

$$\hat{H}^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0$$

→ No dependen del t.

↓

Funciones de onda y energías estacionarias

Ec. Schrödinger dependiente del tiempo:

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi}{\partial t} = (\hat{H}^0 + \hat{H}')\Psi$$

Función de estado: $\Psi(q, t)$

→ coordenadas de spin y espaciales x, y, z

→ $m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$

Sin aplicar la perturbación:

→ $\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x, y, z)$

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\Psi_n^0 = \hat{H}^0 \Psi_n^0$$

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial [f(t)\psi_n^0]}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)[f(t)\psi_n^0]$$

Usando separación de variables (1.20)

$$f(t) = Ae^{-iE_n^0 t/\hbar}$$

← es absorbida por la ctn. de normalización de ψ_n^0

Así:

$$\Psi_n^0 = \psi_n^0 \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_n^0 t\right)$$

independ. del tiempo

→ funcs. propias de $\hat{H}^0$

Usando la combinación lineal:

$$\Psi^0 = \sum_n c_n \Psi_n^0 = \sum_n c_n \psi_n^0 \exp\left(-\frac{iE_n^0 t}{\hbar}\right)$$

→ no dependen del tiempo

De (7.99): $-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\Psi^o = \hat{H}^o\Psi^o$

$\hookrightarrow \hat{H}^o$ es hermítico

$\rightarrow$ p. 171

ψ_k^o: forman un conjunto completo

$\downarrow$

Ψ^o: solución general de eq. Schr. sin perturbar dependiente del t:

Como ψ_k^o puede formar un conjunto completo se puede: $-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi}{\partial t} = (\hat{H}^o + \hat{H}')\underbrace{\Psi}$

función correcta

expresar como una combinación lineal de ψ_k^o:

$$\Psi = \sum_k b_k \psi_k^o$$

pero a diferencia de c_k: $\rightarrow b_k(t)$

depende del t.

$$\boxed{\Psi = \sum_k b_k(t)[\psi_k^o \exp(-iE_k^o t/\hbar)]}$$

Así cuando: $H'(t) \rightarrow 0$:

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi}{\partial t} = (\hat{H}^o + \cancel{\hat{H}'}^{\,0})\Psi$$

$\downarrow$

misma eq que: $-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\Psi^o = \hat{H}^o\Psi^o$

$\downarrow$

entonces:

$$\Psi = \Psi^o = \sum_k c_k \psi_k^o \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_k^o t\right)$$

$\hookrightarrow$ que no depende del tiempo

Usando la función Ψ correcta en la eq. Schr. completa:

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi}{\partial t} = (\hat{H}^o + \hat{H}')\Psi$$

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\left[\sum_k b_k \psi_k^o \exp(-iE_k^o t/\hbar)\right]$$

independiente del tiempo

no afecta a b_k y exp?

$$= (\hat{H}^o + \hat{H}')\Psi = \hat{H}^o\Psi + \hat{H}'\Psi$$

$$= \sum_k b_k \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_k^o t\right)\hat{H}_o\psi_k^o + \sum_k b_k \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_k^o t\right)\hat{H}'\psi_k^o$$

$$-\frac{\hbar}{i}\sum_n \frac{db_k}{dt}\Psi_k^0 \exp(-iE_k^0 t/\hbar) - \frac{\hbar}{i}\sum_n b_n \Psi_k^0 \frac{d}{dt}\exp(-iE_n^0 t/\hbar)$$

9.10 INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN CON LA MATERIA

*Levine, Molecular Spectroscopy: Sec 3.2:

De la radiación

Interacción camp. magnético y las cargas atómicas < Interacción camp. eléctrico y las cargas atómicas

más débil

*Suponiendo campo $\mathcal{E}$ en dirección x de la radiación: $\mathcal{E} = \mathcal{E}_x$

Radiación polarizada plana

Fuerza sobre la carga Q_i:

$$F = Q_i \mathcal{E}_x = -\frac{dV}{dx}$$

energía potencial

Energía potencial de la interacción:

$$\int dV = -\int Q_i \mathcal{E}_x \, dx$$

$$V = -Q_i \mathcal{E}_x x$$

En espectroscopía RMN:

Interacción más importante:

momentos dipolares magnéticos de los núcleos y camp. magnético de la radiación

Para un sistema con varias cargas:

$$V = -\sum_i Q_i \mathcal{E}_x x_i$$

$$\mathcal{E}_x = \mathcal{E}_0 \cos(nx - \omega t)$$

Depende del tiempo

V depende del tiempo

Perturbación dependiente del tiempo