

Quantum II

A POST NUCLEAR ROLE PLAYING GAME



Powered by
Clebsch-Gordan

¿Ciencia exacta? Se me hace raro ponerlo...
JORGE PUIMEDÓN, SOBRE LA FÍSICA

Índice general

I Teoría	7
1. Rotaciones	9
1.1. Aplicaciones	11
1.2. Rotación de observables	14
2. Métodos perturbativos	17
2.1. Caso no degenerado	18
2.2. Caso degenerado	21
2.3. Método variacional	24
3. Partículas idénticas	25
3.1. Partículas no elementales	26
3.2. Determinante de Slater	26
3.3. Degeneración de intercambio	27
4. El átomo de helio	29
4.1. Nivel fundamental	29
4.2. Niveles excitados	32
4.3. Estructura fina	37
5. Perturbaciones dependientes del tiempo	41
5.1. Perturbación armónica	42
5.2. Onda electromagnética	43
6. El campo electromagnético	45
6.1. El oscilador armónico	45
6.2. Campo electromagnético clásico	47
6.3. Campo electromagnético en el vacío	49
6.4. Interacción del campo EM con la materia	51
6.5. Reglas de selección	56
7. Átomos multielectrónicos	61
7.1. Términos espectroscópicos	62
7.2. Estructura fina	64

II Ejercicios	69
1. Perturbaciones en el pozo bidimensional (2.3)	71
1.1. Perturbación del nivel fundamental	71
1.2. Perturbación del primer excitado	72
2. Estructura fina del hidrógeno (2.4)	73
2.1. Nivel fundamental	73
2.2. Primer excitado	75
3. Método variacional en el litio (3.1)	83
4. Acoplo de dos electrones (3.2)	85
5. Momento angular del nivel fundamental (3.3)	87
6. Incertidumbre en el oscilador armónico (4.1)	89
7. Elementos de matriz del hidrógeno (4.2)	91
8. Esquema de niveles del carbono (4.4)	95
9. Enero, 2016 (1)	97
10. Enero, 2016 (2)	99
11. Enero, 2016 (3)	101
12. Junio, 2015 (1)	103
13. Junio, 2015 (2)	105
14. Junio, 2014 (1)	109
15. Junio, 2014 (2)	111
16. Junio, 2014 (3)	113
17. Septiembre, 2014 (1)	115
18. Septiembre, 2014 (2)	117
19. Examen extra (1)	119
20. Examen extra (2)	123
21. Último examen	125
III Apéndice	127

Parte I

Teoría

1

Rotaciones

En este capítulo se contemplan las rotaciones en \mathbb{R}^3 *activas* (que giran el sistema físico y no el marco de referencia). Son transformaciones lineales $\mathbf{x} \rightarrow R\mathbf{x}$ que conservan la norma, representadas por matrices 3×3 tales que $\det R = 1$.

Todas las rotaciones en ejes arbitrarios con origen fijo conforman el *grupo de rotación 3D*, también llamado $SO(3)$. Se puede parametrizar con un eje de giro y un ángulo o con los tres ángulos de Euler. $SO(3)$ es un *grupo de Lie*, por lo que se puede ir de una rotación a otra de manera continua.

Con el convenio de la “mano derecha” para los ángulos, podemos ver las matrices correspondientes a rotaciones en los ejes principales:

$$R_{OX} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\sin \theta \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (1.1)$$

$$R_{OY} = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (1.2)$$

$$R_{OZ} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

Investigaremos que ocurre si hacemos una rotación infinitesimal con ángulo ε . Para ello, tomamos la matriz R_{OZ} (más tarde se extenderá el resultado) y aproximamos $\sin \varepsilon \sim \varepsilon$ y $\cos \varepsilon \sim 1$:

$$R_{OZ}(\varepsilon) \sim \begin{pmatrix} 1 & -\varepsilon & 0 \\ \varepsilon & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.4)$$

La nueva matriz es prácticamente ortogonal, ya que la norma de sus columnas es 1 o $1 + \varepsilon^2 \sim 1$. Puede escribirse de forma especial:

$$R_{OZ}(\varepsilon) = \mathbb{I} - i\varepsilon \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{G_z} \quad (1.5)$$

donde G_z (de “generador”) es hermítica y ortogonal. Para los demás ejes tenemos:

$$G_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

$$G_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.7)$$

$$G_z = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.8)$$

Las matrices G_i son los generadores infinitesimales de rotaciones en \mathbb{R}^3 . Se puede ver que $[G_x, G_y] = iG_z$, o de forma general:

$$[G_i, G_j] = i\varepsilon_{ijk}G_k \quad (1.9)$$

donde ε_{ijk} es el *símbolo de Levi-Civita*, evaluado en $i, j, k = x, y, z$.

Con sumas de estas matrices se puede llegar a cualquier rotación. Esta álgebra es una *álgebra de Lie*. Veamos que, en efecto, es posible reconstruir una rotación. Rotamos un vector \mathbf{x} :

$$\mathbf{x} \rightarrow (\mathbb{I} - i\varepsilon G_z)\mathbf{x} = R_z(\varepsilon)\mathbf{x} \quad (1.10)$$

Como las rotaciones en el mismo eje conmutan entre sí, puedo escribir

$$\begin{aligned} R_z(\theta + \varepsilon) &= R_z(\varepsilon)R_z(\theta) = [\mathbb{I} - i\varepsilon G_z]R_z(\theta) = \\ &= R_z(\theta) - i\varepsilon G_z R_z(\theta) \end{aligned} \quad (1.11)$$

Si suponemos $\varepsilon \rightarrow 0$ tenemos una ecuación diferencial formal en $R_z(\theta)$:

$$\frac{R_z(\theta + \varepsilon) - R_z(\theta)}{\varepsilon} = -iG_z R_z(\theta) \quad (1.12)$$

$$\frac{d}{d\theta} R_z(\theta) = -iG_z R_z(\theta) \quad (1.13)$$

Es una ecuación para operadores, de solución exponencial:

$$R_z(\theta) = \exp(-i\theta G_z) \cdot \text{cte.} \quad (1.14)$$

donde cte. = 1 ya que $R_z(0) = \mathbb{I}$. Como G_z es hermítica, la suma exponencial converge sin problemas:

$$\begin{aligned} e^{-i\theta G_z} &= \mathbb{I} - i\theta G_z - \frac{\theta^2}{2!} G_z^2 + i \frac{\theta^3}{3!} G_z^3 + \dots = \\ &= \mathbb{I} + G_z \left(-i\theta + i \frac{\theta^3}{3!} + \dots \right) + G_z^2 \left(-\frac{\theta^2}{2!} + \frac{\theta^4}{4!} + \dots \right) = \\ &= \mathbb{I} - i \sin \theta G_z + (\cos \theta - 1) G_z^2 = \\ &= R_{OZ} \end{aligned} \quad (1.15)$$

donde se ha usado que $G_z^3 = G_z$.

De forma general, para un eje cualquiera \hat{n} se tiene

$$R_{\hat{n}}(\theta) = e^{-i\theta \mathbf{G} \cdot \hat{n}} \quad (1.16)$$

donde $\mathbf{G} = (G_x, G_y, G_z)$. Notar que $e^{-i\theta \mathbf{G} \cdot \hat{n}}$ es factorizable en producto de exponentiales sólo si los operadores G_i commutan, y no es el caso.

1.1 Aplicaciones

Con lo visto, podemos encontrar analíticamente las rotaciones en diversos espacios vectoriales de la mecánica cuántica.

1.1.1 Espacios de Hilbert \mathcal{H}

El espacio de las funciones de onda sin espín es un espacio de Hilbert. Las rotaciones transforman a las funciones de onda φ en nuevas φ' .

La intuición geométrica nos dice que para una rotación de ángulo definido la materia se ha movido de \mathbf{x} a \mathbf{x}' , y la función de ondas vale en todos los puntos el valor que había antes en el ángulo recorrido en sentido contrario. De manera formal:

$$\varphi'(\mathbf{x}') = \varphi(\mathbf{x}), \forall \mathbf{x}' \rightarrow \varphi'(\mathbf{x}) = \varphi(R^{-1}\mathbf{x}) \quad (1.17)$$

El operador que desplaza a las \mathbf{x} es R ; nos preguntamos cuales son las propiedades del endomorfismo U que translada a las funciones de onda φ . Damos por descontado¹ que es lineal y unitario. Su definición viene dada de forma implícita por $\varphi'(\mathbf{x}) = \varphi(R^{-1}\mathbf{x})$; veamos su forma en una rotación infinitesimal. Comenzamos por calcular $R^{-1}(\varepsilon)$ para el eje z (de nuevo, posteriormente se verá el caso general):

$$R_z^{-1}(\varepsilon) \sim \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}_{\theta \rightarrow \varepsilon \sim 0} = \begin{pmatrix} 1 & \varepsilon & 0 \\ -\varepsilon & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.18)$$

Por tanto,

$$\varphi'(x, y, z) = \varphi(R_z^{-1}(\varepsilon)\mathbf{x}) = \varphi(\mathbf{x}'), \quad \mathbf{x}' = \begin{pmatrix} x + \varepsilon y \\ y - \varepsilon x \\ z \end{pmatrix} \quad (1.19)$$

Como ε es muy pequeño, efectuamos un desarrollo en serie de potencias:

$$\begin{aligned} \varphi'(\mathbf{x}) &= \varphi(\mathbf{x}) + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \underbrace{\Delta x}_{\varepsilon y} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \underbrace{\Delta y}_{-\varepsilon x} + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \Delta z = \\ &= \varphi(\mathbf{x}) - \varepsilon \left[\frac{\partial \varphi}{\partial y} x - \frac{\partial \varphi}{\partial x} y \right] = \varphi(\mathbf{x}) - \varepsilon i \frac{L_z}{\hbar} \varphi \end{aligned} \quad (1.20)$$

donde L_z es la componente z del operador momento angular. Concluimos por tanto que

$$\varphi'(\mathbf{x}) = \left(\mathbb{I} - i\varepsilon \frac{L_z}{\hbar} \right) \varphi(\mathbf{x})$$

(1.21)

¹ Cohen no. Ver allí demostración rigurosa.

Hemos obtenido que $L_z/\hbar = U$ es el generador infinitesimal de las rotaciones en el espacio de Hilbert de las funciones de onda sin espín. De manera similar, en el eje y el operador relevante es L_y/\hbar y L_x/\hbar en el eje x . Tenemos una relación similar a la de los G_i con los operadores momento angular:

$$\left[\frac{L_i}{\hbar}, \frac{L_j}{\hbar} \right] = i\varepsilon_{ijk} \frac{L_k}{\hbar} \quad (1.22)$$

Notar que mientras las G_i son matrices, los L_i son operadores diferenciales. Esto se debe a que los espacios sobre los que actúan son muy distintos (\mathbb{R}^3 y el espacio de Hilbert \mathcal{H}).

Con argumentos similares a los usados para \mathbb{R}^3 , definimos una rotación finita en el eje z como $U_z(\theta) = e^{-i\theta \frac{L_z}{\hbar}}$, y en un eje arbitrario \hat{n} como

$$U_{\hat{n}}(\theta) = \exp \left(-i\theta \frac{\mathbf{L} \cdot \hat{n}}{\hbar} \right) \quad (1.23)$$

Recordar que la exponencial no es factorizable por no conmutar los L_i . En este caso no podemos calcular la exponencial del operador como serie por no conocer la relación de recurrencia de sus potencias.

1.1.2 Espacios complejos \mathbb{C}^2

Los espines de los electrones $(1/2)$ pertenecen a \mathbb{C}^2 , ya que para definir el espín en cada punto del espacio son necesarios dos números complejos. Las funciones de onda de estas partículas necesitan además una extensión a espacio de Hilbert:

$$\begin{aligned} \varphi &= \begin{pmatrix} f(\mathbf{r}) \\ g(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = f(\mathbf{r}) \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + g(\mathbf{r}) \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ &= f(\mathbf{r}) \otimes |+\rangle + g(\mathbf{r}) \otimes |-\rangle \in \mathcal{H} \otimes \mathbb{C}^2 \end{aligned} \quad (1.24)$$

A los *ket* $|+\rangle, |-\rangle$ se les suele llamar *espinores*. Para que φ sea de cuadrado integrable, las funciones f, g han de cumplir que la integral de sus módulos al cuadrado sobre todo el espacio valgan la unidad.

De manera inocente podría pensarse en que una rotación puede escribirse como

$$\begin{pmatrix} f'(\mathbf{r}) \\ g'(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f(R^{-1}\mathbf{r}) \\ g(R^{-1}\mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad (1.25)$$

pero no es así, los vectores se transforman de forma más complicada que los escalares. Necesitamos utilizar los generadores de \mathbb{C}^2 , las *matrices de Pauli*:

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad S_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \quad S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.26)$$

Las rotaciones en un eje arbitrario vendrán dadas por

$$R_{\hat{n}}(\theta) = \exp \left(-i\theta \frac{\mathbf{S} \cdot \hat{n}}{\hbar} \right) \in \mathbb{C}^2 \quad (1.27)$$

Resolviendo la serie de potencias se obtiene

$$R_{\hat{n}}(\theta) = \mathbb{I} \cos \frac{\theta}{2} - i(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{n}) \sin \frac{\theta}{2} \quad (1.28)$$

donde $\boldsymbol{\sigma} = \frac{2}{\hbar} \mathbf{S}$. Un espinor χ “apunta” en la dirección \hat{n} si $(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{n})\chi = +1\chi$

Puede comprobarse que, por ejemplo, un giro en z no varía el valor del espín en z . No obstante, aunque podría esperarse que el operador $R_{\hat{n}}(2\pi) = \mathbb{I}$, resulta que lo que se obtiene es $-\mathbb{I}$. Notar que esto es irrelevante, ya que lo que se mide es siempre $\langle \varphi | A | \varphi \rangle$ o $|\varphi|^2$, que son siempre positivos.

1.1.3 Espacios de partículas con espín $\mathcal{H} \otimes \mathbb{C}^2$

Resueltos los giros en \mathbb{C}^2 y en los espacios de Hilbert, ya solo queda extender los resultados al producto de ambos espacios. Como es razonable pensar, basta con girar primero la órbita y luego el espín. De manera formal, el efecto del operador U sobre el espinor con función de onda $\varphi(\mathbf{r}) \otimes \chi$ es:

$$\left(e^{-i\theta \frac{1}{\hbar} \mathbf{L} \cdot \hat{n}} \otimes e^{-i\theta \frac{1}{\hbar} \mathbf{S} \cdot \hat{n}} \right) [\varphi(\mathbf{r}) \otimes \chi] = \left(e^{-i\theta \frac{1}{\hbar} \mathbf{L} \cdot \hat{n}} \varphi(\mathbf{r}) \right) \otimes \left(e^{-i\theta \frac{1}{\hbar} \mathbf{S} \cdot \hat{n}} \chi \right) \quad (1.29)$$

Realicemos una rotación infinitesimal, para ver la forma de los generadores. Utilizamos $\hat{n} = z$; sea $\theta \rightarrow \varepsilon \sim 0$:

$$\begin{aligned} U[\varphi(\mathbf{r}) \otimes \chi] &= \left(e^{-i\theta \frac{1}{\hbar} \mathbf{L} \cdot \hat{n}} \varphi(\mathbf{r}) \right) \otimes \left(e^{-i\theta \frac{1}{\hbar} \mathbf{S} \cdot \hat{n}} \chi \right) = \\ &= \left(\mathbb{I} - i\varepsilon \frac{L_z}{\hbar} \right) \varphi \otimes \left(\mathbb{I} - i\varepsilon \frac{S_z}{\hbar} \right) \chi = \\ &= \varphi \otimes \chi - i\varepsilon \left(\frac{L_z}{\hbar} \varphi \right) \otimes \chi - i\varepsilon \left(\frac{S_z}{\hbar} \chi \right) \otimes \varphi + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \dots \end{aligned} \quad (1.30)$$

Los operadores del segundo y tercer sumando se pueden reescribir como extensiones al espacio producto vectorial; para el momento angular tenemos $L_z \varphi \otimes \chi = (L_z \otimes \mathbb{I})[\varphi \otimes \chi]$ y para la matriz de Pauli $\varphi \otimes S_z \chi = (\mathbb{I} \otimes S_z)[\varphi \otimes \chi]$. Con ello, obtenemos

$$= \varphi \otimes \chi - i\frac{\varepsilon}{\hbar} (L_z \otimes \mathbb{I} + \mathbb{I} \otimes S_z)[\varphi \otimes \chi] + \mathcal{O}(\varepsilon^2) = \dots \quad (1.31)$$

que con una notación más laxa² podemos escribir como

$$= \varphi \otimes \chi - i\frac{\varepsilon}{\hbar} (L_z + S_z)[\varphi \otimes \chi] + \mathcal{O}(\varepsilon^2) = \dots \quad (1.32)$$

Teniendo en cuenta que $L_z + S_z = J_z$ (operador *momento angular total*), obtenemos

$$\dots = \left(\mathbb{I} - i\varepsilon \frac{J_z}{\hbar} \right) [\varphi \otimes \chi] \quad (1.33)$$

Obtenemos que el momento angular total es el generador de las rotaciones en el espacio $\mathcal{H} \otimes \mathbb{C}^2$. En un espacio general se utiliza $\mathbf{J}_T = \sum \mathbf{J}_i + \sum \mathbf{S}_i$. Notar de nuevo que \mathbf{J} y \mathbf{S} pertenecen a espacios distintos y no son sumables; en realidad nos referimos a sus extensiones a $\mathcal{H} \otimes \mathbb{C}^2$. Las rotaciones en un eje arbitrario vendrán dadas por

$$R_{\hat{n}}(\theta) = \exp \left(-i\varepsilon \frac{\mathbf{J}_T \cdot \hat{n}}{\hbar} \right) = e^{-i\theta \frac{\mathbf{L}_1 \cdot \hat{n}}{\hbar}} e^{-i\theta \frac{\mathbf{S}_1 \cdot \hat{n}}{\hbar}} \dots e^{-i\theta \frac{\mathbf{L}_N \cdot \hat{n}}{\hbar}} e^{-i\theta \frac{\mathbf{S}_N \cdot \hat{n}}{\hbar}} \quad (1.34)$$

² No hay que dejar que esta notación nos haga olvidar que dos operadores de espacios vectoriales distintos no se pueden sumar como si tal cosa. Por ejemplo, $S_{1z} + S_{2z}$ no es $\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} + \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$, sino la matriz 4×4 que corresponde a $S_{1z} \otimes \mathbb{I} + \mathbb{I} \otimes S_{2z} = \begin{pmatrix} (S_{1z}) & 0 \\ 0 & (S_{2z}) \end{pmatrix}$

donde N es el número de partículas del sistema. Cada operador actúa sobre sus funciones de onda correspondientes, recordar que en esta notación faltan muchas extensiones (varios factores “ $\otimes \mathbb{I}$ ”).

1.2 Rotación de observables

Imaginemos un montaje experimental como el de Stern-Gerlach; hacemos pasar electrones (espín $1/2$) por un campo magnético $\mathbf{B} \propto \hat{z}$ fuerte y vemos como el haz se divide en dos, colisionando con una pantalla fluorescente. Estamos midiendo el autovalor del observable S_z , y se obtienen de manera equiprobable los valores $\pm \hbar/2$. Si polarizamos los espines sólo se obtendrá una mancha, por ejemplo la del autovalor $\hbar/2$.

Si rotamos todo el sistema de forma que el campo magnético esté orientado ahora en \hat{x} estaremos midiendo el observable S_x , pero seguiremos obteniendo el autovalor $\hbar/2$ (la mancha seguirá en el mismo sitio de la pantalla).

Deducimos por tanto que rotar un sistema físico ³ cambia el observable pero no el autovalor. Sea un observable A de autovalores a_n y autovectores u_n , si efectuamos una rotación en el espacio de Hilbert $u_n \rightarrow Ru_n = u'_n$ obtenemos

$$Au_n = a_n u_n \xrightarrow{R} A' u'_n = a_n u'_n \quad (1.35)$$

Nos preguntamos la relación entre el nuevo operador y el original. Para averiguarlo, utilizamos que $u' = Ru$:

$$\begin{aligned} A' u'_n &= a_n u'_n \\ A' R u_n &= a_n R u_n \\ A' R u_n &= R a_n u_n \\ R^{-1} A' R u_n &= a_n u_n \\ R^{-1} A' R u_n &= Au_n \end{aligned} \quad (1.36)$$

Por lo tanto

$$A' = RAR^\dagger \quad (1.37)$$

donde se ha utilizado que para matrices hermíticas $R^{-1}MR = RMR^\dagger$.

1.2.1 Observables escalares e invariancia bajo rotaciones

Un ejemplo es $\mathbf{S}^2 = \frac{3}{4}\hbar\mathbb{I}$. Supongamos ahora que R es infinitesimal; en tal caso:

$$R = \left(\mathbb{I} - \frac{i\varepsilon}{\hbar} \mathbf{J} \cdot \hat{n} \right) \quad (1.38)$$

y por lo tanto

$$\begin{aligned} A' &= \left(\mathbb{I} - \frac{i\varepsilon}{\hbar} \mathbf{J} \cdot \hat{n} \right) A \left(\mathbb{I} + \frac{i\varepsilon}{\hbar} \mathbf{J} \cdot \hat{n} \right) = \\ &= A - \frac{i\varepsilon}{\hbar} (\mathbf{J} \cdot \hat{n}) A + A \frac{i\varepsilon}{\hbar} (\mathbf{J} \cdot \hat{n}) + \mathcal{O}(\varepsilon^2) = \\ &= A - \frac{i\varepsilon}{\hbar} [\mathbf{J} \hat{n}, A] \end{aligned} \quad (1.39)$$



³ Es nuestro hecho diferencial el no girar el sistema de coordenadas. Nos hace diferentes, es decir, nos hace mucho mejores que los demás.

Si A commuta con cualquier función de J se obtiene $A' = A$. Esta relación de commutación con \mathbf{J} es muy relevante cuando A es el hamiltoniano, se le denota *invariancia bajo rotaciones*.

Cuando un sistema es invariante bajo rotaciones para un observable es señal de que este es escalar, evitando romperse la simetría cuando rotamos el sistema.

Imaginemos una partícula libre en el plano, si rotamos el sistema un ángulo θ el movimiento seguirá siendo el mismo salvo por la rotación. Si en cambio rotamos un sistema con una fuerza vectorial, como un tiro parabólico en un campo gravitatorio, la trayectoria ya no será la misma aunque rotemos las condiciones iniciales; habría que rotar también la fuerza externa.

De manera formal, en los sistemas con invariancia entre rotaciones esperamos la siguiente regla de transformación:

$$\begin{array}{ccc} \psi(t_0) & \xrightarrow{\mathcal{H}} & \psi(t) \\ \downarrow R & & \downarrow R \\ \psi'(t_0) & \xrightarrow{\mathcal{H}} & \psi'(t) \end{array}$$

Notar que los dos operadores R son el mismo.

Si hay invariancia ante rotaciones, utilizando la ecuación de Schrödinger ($i\hbar\dot{\psi} = \mathcal{H}\psi$) es esperable que

$$\begin{aligned} \psi'(t_0 + dt) &= \psi'(t_0) - \frac{i}{\hbar} dt \mathcal{H} \psi'(t_0) \\ \psi(t_0 + dt) &= \psi(t_0) - \frac{i}{\hbar} dt \mathcal{H} \psi(t_0) \end{aligned} \quad (1.40)$$

como $\psi'(t_0 + dt) = R\psi(t_0 + dt)$, sustituyendo obtenemos

$$\psi'(t_0) - \frac{i}{\hbar} dt \mathcal{H} \psi'(t_0) = R\psi(t_0) - \frac{i}{\hbar} dt R \mathcal{H} \psi(t_0) \quad (1.41)$$

y utilizando que $\psi'(t_0) = R\psi(t_0)$ obtenemos que

$$\mathcal{H}R\psi = R\mathcal{H}\psi, \forall \psi, t_0, R \quad (1.42)$$

Por lo tanto $[\mathcal{H}, R] = 0$. Hemos obtenido que el hamiltoniano es un operador escalar bajo rotaciones. De igual forma commuta con \mathbf{J} y \mathbf{L} . Una consecuencia inmediata es que sus autovalores están degenerados; a esta degeneración se le denota *degeneración natural*.

Degeneración de la energía. Sean E y $|\alpha, j, m\rangle$ un autovalor y autovector del hamiltoniano. Aplicamos en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo un operador escalera al autovector:

$$\mathcal{H}J_{\pm}|\alpha, j, m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)}\hbar\mathcal{H}|\alpha, j, m \pm 1\rangle \quad (1.43)$$

Como \mathcal{H} commuta con \mathbf{J} , también commuta con cualquier combinación lineal de sus componentes. Como los operadores escalera se construyen como combinación lineal de los componentes de \mathbf{J} , el hamiltoniano commuta con J_{\pm} y podemos escribir que $\mathcal{H}J_{\pm} = J_{\pm}\mathcal{H}$.

Por tanto,

$$\begin{aligned}
 J_{\pm}\mathcal{H}|\alpha, j, m\rangle &= J_{\pm}E|\alpha, j, m\rangle = \\
 &= E\sqrt{j(j+1)-m(m\pm 1)}\hbar|\alpha, j, m\pm 1\rangle = \\
 &= \sqrt{j(j+1)-m(m\pm 1)}\hbar\mathcal{H}|\alpha, j, m\pm 1\rangle = \\
 &= \mathcal{H}J_{\pm}|\alpha, j, m\rangle
 \end{aligned} \tag{1.44}$$

obtenemos que $\mathcal{H}|\alpha, j, m\pm 1\rangle = E|\alpha, j, m\pm 1\rangle$. Por tanto hay degeneración para una energía E fija, como mínimo $2j+1$ (número de estados m). \square

1.2.2 Ejemplo: potenciales centrales

Sea una partícula de masa m en un potencial central $V(r)$. El hamiltoniano⁴ es:

$$\mathcal{H} = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) \tag{1.45}$$

Claramente commuta con rotaciones respecto al centro de fuerzas por simetría. Tenemos que $[\mathcal{H}, \mathbf{L}] = 0$, y por tanto \mathcal{H}, L^2, L_z comparten autovalores.

La simetría del problema nos permite escribir el hamiltoniano de forma puramente radial, encerrando la dependencia angular en \mathbf{L}^2 :

$$\mathcal{H} = \frac{-\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2 r^2}\right] + V(r) \tag{1.46}$$

Podemos expresar sus soluciones como producto de una parte radial y otra angular:

$$\psi = R(r)Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) \tag{1.47}$$

Si sustituyo ψ en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, se pueden cancelar de ambos lados de la ecuación los armónicos esféricos, y se obtiene:

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2}\chi_{\ell}(r) + \underbrace{\left[V(r) + \frac{\hbar^2}{2mr^2}\ell(\ell+1)\right]}_{V_{\text{eff}}}\chi_{\ell}(r) = E\chi_{\ell}(r) \tag{1.48}$$

donde hay una solución para cada ℓ , por lo que hay que indexar las χ . Por último, imponemos condiciones de contorno:

$$\int_0^{\infty}|R(r)|^2r^2dr = \int_{4\pi}|Y_{\ell}^m(\theta, \varphi)|^2d\Omega = 1 \tag{1.49}$$

Si nos dan un autovalor podemos conocer el autoestado correspondiente, que está degenerado con los estados de igual energía:

$$R_{\ell}(r)Y_{\ell}^m(\theta, \varphi), m = 2\ell + 1 \tag{1.50}$$

Notar que aunque es una ecuación de segundo orden sólo se ha hablado de una de las soluciones. Esto es debido a que la otra no es normalizable por poseer una divergencia en $r = 0$.



⁴

Y os preguntaréis,
¿por qué quiero medir
eso? Pues porque sois
físicos, no filósofos. Si
no queréis medir nada
os vais a la facultad de
enfrente, que os aco-
gerán con los brazos
abiertos porque les
faltan alumnos.

2

Métodos perturbativos

Comenzamos el estudio de los métodos perturbativos por las perturbaciones estacionarias. En ellas tenemos fuerzas no dependientes del tiempo actuando sobre el sistema.

Escribimos el hamiltoniano del sistema como la suma de un hamiltoniano sin perturbar \mathcal{H}_0 y una perturbación W despreciable:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + W \quad (2.1)$$

No estamos comparando energías, sino operadores, lo que dificulta identificar cuando W es realmente despreciable.

Suponemos que para \mathcal{H}_0 conocemos la solución a la ecuación de autovalores:

$$\mathcal{H}_0 |\varphi_p^i\rangle = E_p |\varphi_p^i\rangle \quad (2.2)$$

donde p es el índice que indexa los distintos autovectores y i el índice para diferenciar soluciones en caso de existir degeneración. Utilizaremos los $|\varphi_p^i\rangle$ como base del espacio.

Escribimos $W = \lambda \hat{W}$ de forma que podamos “regular” el efecto de la perturbación con el factor escalar λ , con lo que obtenemos $\mathcal{H}(\lambda) = \mathcal{H}_0 + \lambda \hat{W}$. Nos queda

$$\mathcal{H}\varphi(\lambda) = E(\lambda)\varphi(\lambda) \quad (2.3)$$

Tratamos de hallar la $E(\lambda)$. Si la perturbación no es muy grande, es de suponer que $\{E(\lambda)\} \sim \{E_p\}$.

Utilizando series de potencias:

$$E(\lambda) = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 \lambda + \varepsilon_2 \lambda^2 + \dots \quad (2.4)$$

$$\varphi(\lambda) = |0\rangle + \lambda |1\rangle + \lambda^2 |2\rangle + \dots \quad (2.5)$$

Escribimos la ecuación de Schrödinger (2.3):

$$(\mathcal{H}_0 + \lambda \hat{W})[|0\rangle + \lambda |1\rangle + \dots] = \left(\sum_{i=1}^{\infty} \varepsilon_i \lambda^i \right) \left(\sum_{i=1}^{\infty} \lambda^i |i\rangle \right) \quad (2.6)$$

Igualamos las distintas potencias de λ :

$$\begin{aligned}\lambda^0 : \quad & \mathcal{H}_0 |0\rangle = \varepsilon_0 |0\rangle \\ \lambda^1 : \quad & \mathcal{H}_0 |1\rangle + \hat{W} |0\rangle = \varepsilon_0 |1\rangle + \varepsilon_1 |0\rangle \\ \lambda^2 : \quad & \mathcal{H}_0 |2\rangle + \hat{W} |1\rangle = \varepsilon_0 |2\rangle + \varepsilon_1 |1\rangle + \varepsilon_2 |0\rangle \\ & \dots \\ \lambda^q : \quad & \mathcal{H}_0 |q\rangle + \hat{W} |q-1\rangle = \varepsilon_0 |q\rangle + \varepsilon_1 |q-1\rangle + \dots + \varepsilon_q |0\rangle\end{aligned}\tag{2.7}$$

A partir de orden 1 (lineal) se suele cortar la aproximación, ya que no merece la pena precisar más por ser probablemente los E_p usados fruto de una aproximación.

Sabemos que (2.3) determina $\varphi(\lambda)$ sólo salvo un factor de fase, lo que nos permite elegir la norma de $\varphi(\lambda)$ y su fase. Escogemos que $\varphi(\lambda)$ esté normalizado y tenga una fase tal que $\langle 0|\varphi\rangle \in \mathbb{R}$. Utilizando esto en la ecuación (2.5) surgen varias consecuencias:

¹ Si $\varphi(\lambda) \sim |0\rangle$ se obtiene

$$|\varphi(\lambda)|^2 = \langle 0|0\rangle = 1$$

² Ahora $\varphi(\lambda) \sim |0\rangle + \lambda |1\rangle$ y se obtiene

$$\begin{aligned}|\varphi(\lambda)|^2 &= (\langle 0| + \lambda \langle 1|)(|0\rangle + \lambda |1\rangle) = \\ &= \cancel{\langle 0|0\rangle}^1 + \lambda \langle 0|1\rangle + \\ &\quad + \lambda \langle 1|0\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2) = \\ &= \cancel{\lambda}\end{aligned}$$

Por lo que $\langle 0|1\rangle$ ha de ser igual a $-\langle 1|0\rangle$ y por tanto deben ser nulos.

³ Las ecuaciones se complican, pero descartando términos $\mathcal{O}(\lambda^3)$ y superiores se obtiene

$$\begin{aligned}|\varphi(\lambda)|^2 &= \cancel{\langle 0|0\rangle}^1 + \lambda \cancel{\langle 0|1\rangle}^0 + \lambda^2 \langle 0|2\rangle + \\ &\quad + \lambda \cancel{\langle 1|0\rangle}^0 + \lambda^2 \langle 1|1\rangle + \lambda^2 \langle 2|0\rangle = \\ &= \cancel{\lambda}\end{aligned}$$

Obtenemos que $\langle 2|0\rangle + \langle 0|2\rangle = -\langle 1|1\rangle$, y utilizando el convenio $\langle 2|0\rangle = \langle 0|2\rangle$ para las fases (pura mente reales) se obtiene la ecuación (2.10).

- En orden de aproximación nulo¹, el ket $|0\rangle$ ha de estar normalizado.

$$\langle 0|0\rangle = 1\tag{2.8}$$

- A primer orden², vemos que los kets $|0\rangle$ y $|1\rangle$ son perpendiculares:

$$\langle 0|1\rangle = \langle 1|0\rangle = 0\tag{2.9}$$

- En segundo orden³,

$$\langle 0|2\rangle = \langle 2|0\rangle = -\frac{1}{2} \langle 1|1\rangle\tag{2.10}$$

- En general, para orden q ,

$$\langle 0|q\rangle = -\frac{1}{2} [\langle q-1|1\rangle + \langle q-2|2\rangle + \dots + \langle 2|q-2\rangle + \langle 1|q-1\rangle]\tag{2.11}$$

2.1 Caso no degenerado

2.1.1 Orden 0

Tomemos $\mathcal{H}_0 |0\rangle = \varepsilon_0 |0\rangle$, que no es más que la ecuación de autovalores de \mathcal{H}_0 original (2.2). Tenemos que, por tanto, ε_0 será alguno de los E_p y $|0\rangle$ alguno de los $|\varphi_p^i\rangle$. Como estamos en el caso no degenerado nos olvidamos de los índices i , y tenemos que para cada energía $\varepsilon_0 = E_p = E$ estamos ante $|0\rangle = |\varphi_p\rangle$. En los sucesivos órdenes de aproximación refinaremos este autoestado.

2.1.2 Orden 1

Ahora la ecuación a resolver es $\mathcal{H}_0 |1\rangle + \hat{W} |0\rangle = \varepsilon_0 |1\rangle + \varepsilon_1 |0\rangle$. Las incógnitas son $|1\rangle$ y ε_1 , ya que los términos cero se resolvieron en el paso anterior.

Resolvemos la ecuación vectorial proyectando sobre un ket de la base de los $|\varphi_p^i\rangle$:

$$\langle \varphi_p | \mathcal{H}_0 |1\rangle + \langle \varphi_p | \hat{W} |0\rangle = \langle \varphi_p | \varepsilon_0 |1\rangle + \langle \varphi_p | \varepsilon_1 |0\rangle\tag{2.12}$$

Como \mathcal{H}_0 es hermítico puedo sacarlo del braket y escribir $\langle \varphi_p | \mathcal{H}_0 = E_p \langle \varphi_p |$. Reconociendo $|0\rangle = |\varphi_p\rangle$:

$$E_p \langle \varphi_p | 1 \rangle + \langle \varphi_p | \hat{W} |\varphi_p\rangle = E_p \langle \varphi_p | 1 \rangle + \varepsilon_1 \langle \varphi_p | \varphi_p \rangle^1 \quad (2.13)$$

Luego

$$\boxed{\varepsilon_1 = \langle \varphi_p | \hat{W} |\varphi_p\rangle} \quad (2.14)$$

Truncando aquí, se obtiene que

$$E(\lambda) = E_p + \lambda \langle \varphi_p | \hat{W} |\varphi_p\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2) \quad (2.15)$$

La corrección a la energía es simplemente el valor esperado del operador $W = \lambda \hat{W}$. No hemos explotado por completo la ecuación para λ^1 , ya que sólo hemos utilizado un ket de la base. Para obtener el ket $|1\rangle$ utilizamos el resto de elementos de la base $\varphi_{n \neq p}$:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_n | \mathcal{H}_0 | 1 \rangle + \langle \varphi_n | \hat{W} | 0 \rangle &= \langle \varphi_n | \varepsilon_0 | 1 \rangle + \langle \varphi_n | \varepsilon_1 | 0 \rangle \\ E_n \langle \varphi_n | 1 \rangle + \langle \varphi_n | \hat{W} | 0 \rangle &= \varepsilon_0 \langle \varphi_n | 1 \rangle + \varepsilon_1 \langle \varphi_n | 0 \rangle^0 \\ (E_n - \varepsilon_0) \langle \varphi_n | 1 \rangle &= -\langle \varphi_n | \hat{W} | 0 \rangle \end{aligned} \quad (2.16)$$

donde se ha utilizado que la base de autoestados es ortogonal, y por tanto $\langle \varphi_n | 0 \rangle = \langle \varphi_n | \varphi_p \rangle = 0$. Obtenemos:

$$\langle \varphi_n | 1 \rangle = \frac{-\langle \varphi_n | \hat{W} | 0 \rangle}{E_n - \varepsilon_0} \quad (p \neq n) \quad (2.17)$$

Ahora conocemos la expansión del ket $|1\rangle$ en la base conocida de los $|\varphi_p^i\rangle$, salvo el coeficiente correspondiente a $p = n$. Pero ese coeficiente es $\langle \varphi_p | 1 \rangle = \langle 0 | 1 \rangle = 0$. De manera explícita:

$$\boxed{|1\rangle = \sum_{n \neq p} \sum_i \frac{\langle \varphi_n^i | \hat{W} | 0 \rangle}{\varepsilon_0 - E_n} |\varphi_n^i\rangle} \quad (2.18)$$

y por tanto, hasta orden 1, el autoestado del hamiltoniano correspondiente al estado sin perturbación φ_p puede escribirse como

$$\varphi(\lambda) = \underbrace{|0\rangle}_{\varphi_p} + \lambda \sum_{n \neq p} \sum_i \frac{\langle \varphi_n^i | \hat{W} | 0 \rangle}{\varepsilon_0 - E_n} |\varphi_n^i\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2) \quad (2.19)$$

La corrección del autoestado es una combinación lineal de los demás autoestados. Notar que hay términos que pesan más que otros en el sumatorio. En general, cuanto más próximas al nivel en perturbación sean las energías de los estados, y cuanto más grande sea el acoplamiento producido por el elemento de matriz de W , mayor será el peso de ese autoestado en la corrección.

2.1.3 Orden 2

Utilizamos la ecuación para λ^2 :

$$\mathcal{H}_0 |2\rangle + \hat{W} |1\rangle = \varepsilon_0 |2\rangle + \varepsilon_1 |1\rangle + \varepsilon_2 |0\rangle \quad (2.20)$$

Proyectamos sobre un $\langle \varphi_p |$ y volvemos a utilizar que $\langle \varphi_p | \mathcal{H}_0 | 2 \rangle = E_p \langle \varphi_p | 2 \rangle$. Como además $|0\rangle \perp |1\rangle$,

$$\cancel{E_p \langle \varphi_p | 2 \rangle} + \langle \varphi_p | \hat{W} | 1 \rangle = \cancel{\varepsilon_0 \langle \varphi_p | 2 \rangle} + \varepsilon_1 \langle \varphi_p | 1 \rangle + \varepsilon_2 \langle \varphi_p | 0 \rangle \quad (2.21)$$

Como $|\varphi_p\rangle = |0\rangle$, tenemos

$$\langle \varphi_p | \hat{W} | 1 \rangle = \varepsilon_1 \cancel{\langle 0 | 1 \rangle}^0 + \varepsilon_2 \cancel{\langle 0 | 0 \rangle}^1 = \varepsilon_2 \quad (2.22)$$

Utilizando que $a \cdot a^\dagger = |a|^2$ y nuestro resultado de (2.18) para el ket $|1\rangle$,

$$\begin{aligned} \varepsilon_2 &= \sum_{n \neq p} \sum_i \frac{\langle \varphi_n^i | \hat{W} | 0 \rangle}{\varepsilon_0 - E_n} \langle \varphi_p | \hat{W} | \varphi_n^i \rangle = \\ &= \sum_{n \neq p} \sum_i \frac{\langle \varphi_n^i | \hat{W} | 0 \rangle}{\varepsilon_0 - E_n} \langle 0 | \hat{W} | \varphi_n^i \rangle = \\ &= \sum_{n \neq p} \sum_i \frac{|\langle \varphi_n^i | \hat{W} | 0 \rangle|^2}{\varepsilon_0 - E_n} \end{aligned} \quad (2.23)$$

Como ya hemos hallado $|1\rangle$ en el orden anterior, ya tenemos ε_2 . Esto es un patrón común; aproximamos los autoestados hasta orden n pero la energía hasta orden $n + 1$, aprovechando que cuesta poco avanzar un orden en la energía pero no tan poco en los autoestados.

Muchas veces no hace falta calcular ese sumatorio, ya que es acotable:

$$|\varepsilon_2| \leq \left| \sum_{n \neq p} \sum_i \frac{|\langle \varphi_n^i | \hat{W} | 0 \rangle|^2}{\varepsilon_0 - E_n} \right| \leq \frac{1}{\Delta E} \sum_{n \neq p} \sum_i |\langle \varphi_n^i | \hat{W} | 0 \rangle|^2 = \dots \quad (2.24)$$

donde $\Delta E \leq |E_n - \varepsilon_0|$ es la menor de las diferencias de energía.

Dados unos $|\varphi_n\rangle$, el teorema del cierre afirma que $\sum_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| = \mathbb{I}$. Como nuestros sumatorios son con $n \neq p$, incluimos el término *ad hoc* y escribimos

$$\sum_{n \neq p} |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| = \mathbb{I} - |\varphi_p\rangle \langle \varphi_p| \quad (2.25)$$

Obtenemos:

$$\begin{aligned} \dots &= \frac{1}{\Delta E} \sum_{n \neq p} \sum_i |\langle \varphi_n^i | \hat{W} | 0 \rangle|^2 = \frac{1}{\Delta E} \sum_{n \neq p} \sum_i \langle 0 | \hat{W} | \varphi_n^i \rangle \langle \varphi_n^i | \hat{W} | 0 \rangle = \\ &= \frac{1}{\Delta E} \langle 0 | \left[\hat{W} (\mathbb{I} - |0\rangle \langle 0|) \hat{W} \right] |0\rangle = \dots \end{aligned} \quad (2.26)$$

Identificando $|0\rangle = |\varphi_p\rangle$ escribimos

$$\dots = \frac{1}{\Delta E} \left(\langle \varphi_p | \hat{W}^2 | \varphi_p \rangle - |\langle \varphi_p | \hat{W} | \varphi_p \rangle|^2 \right) = \frac{(\Delta \hat{W})^2}{\Delta E} \quad (2.27)$$

Por lo tanto

$$\boxed{|\lambda^2 \varepsilon_2| \leq \frac{1}{\Delta E} (\Delta W)^2} \quad (2.28)$$

notar que hemos utilizado $W = \lambda \hat{W}$.

2.2 Caso degenerado

En orden λ^0 tenemos $\mathcal{H}_0 |0\rangle = \varepsilon_0 |0\rangle$. Con o sin degeneración podemos identificar $\varepsilon_0 = E_p$. Si no hay degeneración escribíamos $|0\rangle = \varphi_p$, pero ahora sólo podemos afirmar que el ket $|0\rangle$ será una combinación lineal del subespacio de degeneración de las $|\varphi_p^i\rangle$. Para degeneración doble:

$$|0\rangle = a_1 |\varphi_p^1\rangle + a_2 |\varphi_p^2\rangle \quad (2.29)$$

Hay tantos sumandos como degeneración. La condición de normalización en $|0\rangle$ nos da una primera ecuación:

$$1 = |a_1|^2 + |a_2|^2 \quad (2.30)$$

Utilizando la ecuación en λ^1 ($\mathcal{H}_0 |1\rangle + \hat{W} |0\rangle = \varepsilon_0 |1\rangle + \varepsilon_1 |0\rangle$) y proyectando sobre la base del subespacio de degeneración:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_p^1 | \mathcal{H}_0 | 1 \rangle + \langle \varphi_p^1 | \hat{W} | 0 \rangle &= \langle \varphi_p^1 | \varepsilon_0 | 1 \rangle + \langle \varphi_p^1 | \varepsilon_1 | 0 \rangle \\ \langle \varphi_p^2 | \mathcal{H}_0 | 1 \rangle + \langle \varphi_p^2 | \hat{W} | 0 \rangle &= \langle \varphi_p^2 | \varepsilon_0 | 1 \rangle + \langle \varphi_p^2 | \varepsilon_1 | 0 \rangle \end{aligned} \quad (2.31)$$

En forma matricial, utilizando (2.29):

$$\begin{pmatrix} \langle \varphi_p^1 | \hat{W} | \varphi_p^1 \rangle & \langle \varphi_p^1 | \hat{W} | \varphi_p^2 \rangle \\ \langle \varphi_p^2 | \hat{W} | \varphi_p^1 \rangle & \langle \varphi_p^2 | \hat{W} | \varphi_p^2 \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \varepsilon_1 \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

Tenemos una ecuación de autovalores, con las incógnitas a_1, a_2, ε_1 . Hay suficientes ecuaciones, ya que también disponemos de la condición de normalización (2.30). En el caso más general obtendremos dos ε_1 diferentes, cada una con su pareja $(a_1 \ a_2)^T$. Esto nos indica un desdoblamiento del nivel perturbado (figura 4.1, izquierda). Si obtenemos dos ε_1 iguales, en aproximación lineal los niveles no se desacoplan (figura 4.1, derecha), pero es probable que lo hagan para órdenes superiores.

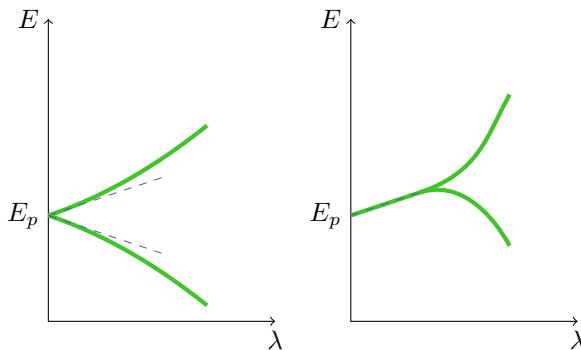


Figura 2.1: Los estados degenerados pueden desacoplarse al considerar perturbaciones en el hamiltoniano de orden suficiente. Se muestra también la aproximación lineal $E \sim E_p + \lambda \varepsilon_1$ en línea discontinua para ambos ejemplos.

En resumen, el procedimiento se reduce a calcular la restricción de la matriz W en el subespacio de degeneración y diagonalizarla. Los autovalores son las correcciones de primer orden a la energía, y los autovalores dan los coeficientes de $|0\rangle$.

2.2.1 Estructura fina del átomo de hidrógeno

Aplicando la relatividad especial a la ecuación de Schrödinger se puede obtener la ecuación de Dirac, cuyo hamiltoniano es:

$$\mathcal{H}_{\text{Dirac}} = mc^2 + \frac{p^2}{2m} + V(r) - \underbrace{-\frac{p^4}{8m^3c^2}}_{\text{mass}} + \underbrace{\frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}}_{\text{spin-orbit}} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{8m^3c^2} \nabla^2 V(r)}_{\text{Darwin}} \quad (2.33)$$

donde m es la masa del electrón (9×10^{-31} kg). Los términos de corrección, como se verá a continuación, tienen aproximadamente el mismo valor y por tanto han de considerarse todos a la vez.

2.2.2 Término de masa

La energía de una partícula libre es

$$E = \sqrt{(pc)^2 + (mc^2)^2} = mc^2 \left[1 + \left(\frac{p}{mc} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2.34)$$

Como $p \ll mc$ podemos efectuar un desarrollo de Taylor, obteniendo

$$E = mc^2 + \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{m^3c^2} \quad (2.35)$$

Obtenemos un nuevo término W_m , que corrige a la energía en reposo (mc^2) y al término cinético clásico ($p^2/2m$).

Nos preguntamos si el término es despreciable frente a $\mathcal{H}_0 = \frac{p^2}{2m} + V(r)$ en el átomo de hidrógeno. El valor relativo del término se halla calculando $\frac{W_m}{\mathcal{H}_0}$, lo que nos da un valor

$$\frac{W_m}{\mathcal{H}_0} \sim \frac{\frac{p^4}{8m^3c^2}}{\frac{p^2}{2m}} = \frac{p^2}{4m^2c^2} = \frac{1}{4} \left(\frac{v}{c} \right)^2 \sim \alpha^2 \quad (2.36)$$

donde se ha utilizado el teorema del virial para afirmar que la energía potencial de una partícula en un potencial central es del mismo orden de magnitud que su energía cinética. El término α , de valor aproximado $1/137$, es la *constante de estructura fina*.

2.2.3 Término de espín-órbita

El electrón se mueve con velocidad \mathbf{v} en el campo eléctrico creado por el protón, que está situado a una distancia r . En el sistema de referencia del electrón existe una espira con corriente (el proton que lo orbita) que genera un campo magnético. Su valor en la posición del electrón es el de un dipolo magnético:

$$\mathbf{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} e \frac{\mathbf{v} \times \mathbf{r}}{r^3} = \frac{-1}{c^2} \mathbf{v} \times \mathbf{E} \quad (2.37)$$

donde $e > 0$ es el módulo de la carga del electrón, $c = (\mu_0 \epsilon_0)^{-1/2}$ la velocidad de la luz en el vacío y $\mathbf{E} = -ke \frac{\mathbf{r}}{r^3}$ el campo eléctrico que genera el protón. Como el electron posee un momento magnético

intrínseco \mathbf{M}_S de valor $e/m \cdot \mathbf{s}$ interactúa con el campo magnético. Podemos escribir la energía de interacción como

$$W_{SO} = -\mathbf{M}_S \cdot \mathbf{B} \quad (2.38)$$

Escribamos el término de manera más explícita. El campo electroestático \mathbf{E} del protón se puede escribir como

$$\mathbf{E} = \frac{-1}{e} \frac{dV(r)}{dr} \frac{\mathbf{r}}{r} \quad (2.39)$$

donde $V(r) = \frac{-e^2}{r}$ es la energía electroestática del electrón. Obtenemos:

$$\begin{aligned} \mathbf{B} &= \frac{-1}{ec^2 r} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{v} \times \mathbf{r} = \frac{-1}{mec^2} \cdot \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{p} \times \mathbf{r} = \\ &= \frac{-1}{mec^2} \cdot \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{l} \end{aligned} \quad (2.40)$$

donde $\mathbf{l} = \mathbf{p} \times \mathbf{v}$ es el operador momento angular. Obtenemos para el factor de corrección W' un valor

$$W_{SO} = \frac{1}{m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \quad (2.41)$$

que corresponde con el término de espín-orbita salvo por un factor⁴ con valor aproximado $1/2$.

⁴ Because physics.

La corrección de este término también es aproximadamente α^2 . Utilizando que \mathcal{H}_0 es del orden de $\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{r}$, y que \mathbf{l}, \mathbf{s} son del orden de \hbar ,

$$\frac{W_{SO}}{\mathcal{H}_0} \sim \frac{\frac{e^2 \hbar^2}{m^2 c^2 r^3}}{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{r}} = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{m^2 c^2 r^2} \quad (2.42)$$

r es del orden del radio de Bohr, $a_0 = 4\pi\varepsilon_0 \hbar^2 / me^2$. Obtenemos

$$\frac{W_{SO}}{\mathcal{H}_0} \sim \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^4}{\hbar^2 c^2} = \alpha^2 \quad (2.43)$$

2.2.4 Término de Darwin

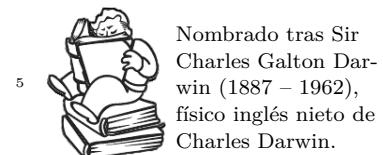
Este término⁵ W_D no tiene ninguna analogía clásica, y es puramente cuántico. Para ver su orden de magnitud, utilicemos que $V(r)$ es un potencial de Coulomb. Por tanto, la laplaciana del potencial será proporcional a $\nabla^2(1/r) = -4\pi\delta(\mathbf{r})$, luego

$$\frac{\hbar^2}{8m^2 c^2} \nabla^2 V(r) = \frac{\hbar^2}{8m^2 c^2} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} 4\pi\delta(\mathbf{r}) = \frac{\hbar e^2}{8m^2 c^2 \varepsilon_0} \delta(\mathbf{r}) \quad (2.44)$$

Cuando calculamos la media de este término en un estado atómico genérico, obtenemos

$$W_D = \langle \psi(\mathbf{r}) | W_D | \psi(\mathbf{r}) \rangle = \frac{\hbar e^2}{8m^2 c^2 \varepsilon_0} |\psi(\mathbf{0})|^2 \quad (2.45)$$

Vemos que es proporcional a la función de ondas en el origen, por lo que solo puede afectar a electrones de tipo s (son los únicos con $\psi \neq 0$ en el origen). El orden de magnitud de $|\psi(\mathbf{0})|^2$ puede hallarse



⁵

Nombrado tras Sir Charles Galton Darwin (1887 – 1962), físico inglés nieto de Charles Darwin.

integrando $|\psi(\mathbf{r})|^2$ sobre un volumen acotado por a_0^3 e imponiendo que ello sea igual a 1, obteniendo

$$|\psi(\mathbf{0})|^2 \sim \frac{1}{a_0^3} \quad (2.46)$$

con lo que obtenemos que $W_D \sim \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^3 \frac{me^8}{8c^2\hbar^2\varepsilon_0}$. Dividiendo entre \mathcal{H}_0 , obtenemos $\frac{W_D}{\mathcal{H}_0} = \alpha^2$.

2.3 Método variacional

Sean un hamiltoniano \mathcal{H} con autoestados u_E definidos por

$$\mathcal{H}u_E = Eu_E \quad (2.47)$$

Puedo expresar cada función de ondas como

$$\psi = \sum_{\{E\}} A_E u_E \quad (2.48)$$

El valor medio de la energía es

$$\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle = \sum_{\{E\}} |A_E|^2 E \quad (2.49)$$

La energía del nivel fundamental cumple que $E_0 \leq E, \forall E$. Por tanto

$$\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle \leq E_0 \sum_{\{E\}} |A_E|^2 = E_0 \langle \psi | \psi \rangle \quad (2.50)$$

De forma que obtenemos

$$E_0 \leq \frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (2.51)$$

Si escojo una $\psi \sim \psi_0$, obtendré un valor muy cercano a E_0 . De esta forma, obtengo un método para ajustar una función de prueba $\psi_p(\alpha)$ de forma que se acerque lo máximo posible a ψ_0 , sólo tengo que minimizar $\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle$.

3

Partículas idénticas

Supongamos tres osciladores armónicos 1D. Son partículas idénticas¹ con tres funciones de onda en tres coordenadas:

$$f(x_1), g(x_2), h(x_3) \quad (3.1)$$

Se mueven en el espacio producto tensorial de sus subespacios,

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2 \otimes \mathcal{E}_3 \quad (3.2)$$

Puedo hallar una base de \mathcal{E} del estilo $\{\varphi_i(x_1), \varphi_j(x_2), \varphi_k(x_3)\}$, con un CSCO como $\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2, \mathcal{H}_3$ al no haber degeneración en el caso 1D. El problema es que al medir una energía no sé cual de las tres he medido. Supongamos que mido tres energías E_5, E_7, E_{10} . El sistema puede ser el $\varphi_5(x_1)\varphi_7(x_2)\varphi_{10}(x_3)$, el $\varphi_5(x_2)\varphi_7(x_3)\varphi_{10}(x_1)$ o cualquier otro. Hay $3!$ sistemas distintos que darían esa medición, al no estar “etiquetadas” las partículas; a esto lo llamamos *degeneración de intercambio*.

Por lo visto el CSCO utilizado no es *completo*, problema que solucionamos con el *postulado de simetrización*:

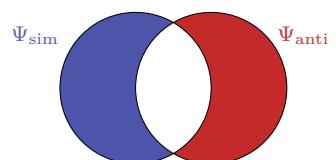
Teorema 1 (Postulado de simetrización). *La función de ondas de un sistema de partículas idénticas es simétrica o² antisimétrica bajo una transposición $i \leftrightarrow j$.*

Como solo hay una función de ondas simétrica (la suma de las transposiciones) y otra antisimétrica (la suma de las transposiciones, con el signo cambiado en las permutaciones impares) el estado del sistema queda fijado, solucionando el problema de la degeneración de intercambio. A las partículas con función de ondas simétrica se les llama *bosones*, y a las que tienen función de ondas antisimétrica *fermiones*³. Por ejemplo, si tengo dos partículas 1D con funciones de onda $\varphi(r) = \cos(r)$ y $\psi(r) = r^2$ la función de ondas del sistema será $\Psi = \varphi(x)\psi(y) + \varphi(y)\psi(x)$ si son bosones y $\Psi = \varphi(x)\psi(y) - \varphi(y)\psi(x)$ si son fermiones (puede verse el aspecto de $\Psi(x, y)$ en la figura 3.1).

Al ser el hamiltoniano simétrico⁴ una función de ondas conserva su simetría, como puede verse analizando la ecuación de Schrödinger ($i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \mathcal{H}\psi$).

¹ Dos partículas son idénticas si sus propiedades (masa, carga, etc.) son idénticas; ningún experimento podría diferenciarlas. Una consecuencia importante es que si un sistema contiene partículas idénticas, no hay ningún cambio en su evolución o propiedades si se intercambian entre ellas. Notar que si un observable es simétrico respecto a permutaciones de las partículas cuentan como idénticas a efectos de la medición.

² Para el lector adverso al castellano y aficionado a la lógica formal, $\Psi \in \Psi_{\text{sim}} \oplus \Psi_{\text{anti}}$:

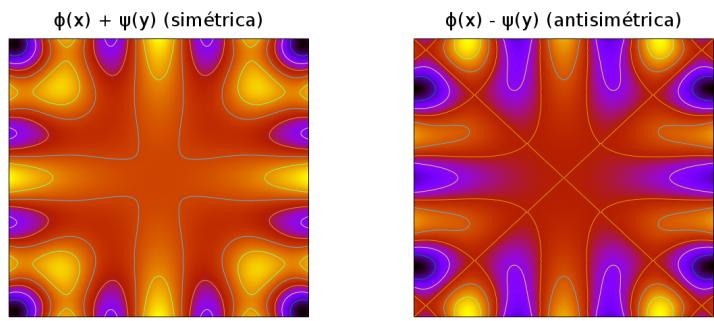


donde \oplus es la disyunción exclusiva.

³ Aplicando la relatividad restringida, vemos que los bosones tienen espín entero y los fermiones semientero

⁴ Al ser las partículas idénticas, las permutaciones de índices no deben tener un efecto real en las mediciones.

Figura 3.1: Aspecto de una función de ondas simétrica y de una función de ondas antisimétrica



3.1 Partículas no elementales

A veces es complicado definir “partícula”, al no existir certeza absoluta sobre la ausencia de estructura interna. Puede evitarse ese problema suponiendo al objeto una partícula elemental y utilizando como espín el momento angular total respecto al centro de masas, J^* ; el hidrógeno, por ejemplo, se comporta como una partícula elemental de espín $s = J^* = 1/2 \otimes 1/2 \otimes l$. Al ser l entero, el espín queda entero y se comporta como un bosón. De esta forma, obtenemos los mismos resultados al permutar dos átomos de hidrógeno consideremos o no la estructura interna:

$$\psi = \psi(1, \underset{p}{2}, \underset{e^-}{3}, \underset{p}{4}) \xrightarrow{1 \leftrightarrow 3} -\psi(3, 2, 1, 4) \xrightarrow{2 \leftrightarrow 4} +\psi(3, 4, 1, 2) \quad (3.3)$$

$$\psi = \psi(\underset{H_1}{1}, \underset{H_2}{2}) \xrightarrow{1 \leftrightarrow 2} +\psi(2, 1) \quad (3.4)$$

Como ejemplos en la naturaleza tenemos el deuterio, el ${}^3\text{He}$ (ambos fermiones) y el ${}^4\text{He}$ (un bosón).

3.2 Determinante de Slater

Sea un hamiltoniano $\mathcal{H}(1, 2, 3) = h(1) + h(2) + h(3)$. Sean E_u, E_v, E_w los autovalores de \mathcal{H} con autoestados correspondientes u, v, w . Hay $3!$ autoestados $u(i)v(j)w(k)$; si las partículas son boso-nes no hay más que sumarlos, si son fermiones podemos utilizar el determinante de Slater para obtener rápidamente la función de ondas antisimétrica:

$$\Psi_{\text{ant.}} \propto \begin{vmatrix} u(1) & u(2) & u(3) \\ v(1) & v(2) & v(3) \\ w(1) & w(2) & w(3) \end{vmatrix} = u(1)v(2)w(3) - \dots \quad (3.5)$$

Notar que hay que determinar la norma de la función resultante, que no es más que $\sqrt{3!}$ al escogerse⁵ autoestados ortogonales. Si bien el método es generalizable sin más que utilizar un determinante mayor a sistemas de N partículas, solo es válido cuando el hamiltoniano es



El ${}^3\text{He}$ ha sido declarado recurso estratégico, de forma que EEUU ya lo ha acaparado. El Ministerio de Energía lo tiene todo y solo lo suelta bajo juramento y... bueno, ya sabéis cómo funciona el imperio, para qué os voy a aburrir. Lo hizo Roma, lo hicimos nosotros, lo hizo Inglaterra y ahora lo hace EEUU.

⁵ No siempre tiene por qué ser así

separable (las partículas son independientes):

$$\Psi_{\text{ant.}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \cdots & \varphi_1(N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(1) & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad (3.6)$$

De aquí se deduce el *principio de exclusión de Pauli*. Si dos columnas son iguales (dos partículas están en el mismo estado) el determinante se anula y la probabilidad de que el sistema esté en ese estado cuántico es nula.

3.3 Degeneración de intercambio

Consideremos dos partículas idénticas no independientes, con hamiltoniano $\mathcal{H}(1, 2) = \mathcal{H}(2, 1) \neq h(1) + h(2)$ simétrico. Obtenemos la siguiente ecuación de autovalores:

$$\mathcal{H}(1, 2)\varphi(1, 2) = E\varphi(1, 2) \quad (3.7)$$

Puedo permutar los índices sin cambiar la energía:

$$\mathcal{H}(2, 1)\varphi(2, 1) = E\varphi(2, 1) \quad (3.8)$$

Pero como el hamiltoniano es simétrico,

$$\mathcal{H}(1, 2)\varphi(2, 1) = E\varphi(2, 1) \quad (3.9)$$

vemos que \mathcal{H} tiene por tanto dos autoestados con la misma energía, $\varphi(1, 2)$ y $\varphi(2, 1)$. A esta degeneración se le denota *degeneración de intercambio* para diferenciarla de otras degeneraciones como la que aparece de manera natural en un oscilador armónico 2D.

4

El átomo de helio

Es un ejemplo de problema de tres cuerpos, no resoluble analíticamente. En CGS¹ el hamiltoniano se escribe como

$$\mathcal{H} = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (4.1)$$

donde $Z = 2$ en el helio. Para el Li^+ vale $Z = 4$, para el Be^{++} cinco, etc. Estamos suponiendo que la masa del núcleo es mucho más grande que la masa del electrón.

Es un hamiltoniano de partículas idénticas, ya que permutar los índices no lo varían. No obstante, hay un término de interacción que no es eliminable por ser del mismo orden de magnitud². No obstante, podemos tratarlo como una perturbación para obtener resultados analíticos.

La función de ondas resultante de esta aproximación ha de ser antisimétrica,

$$\psi \propto \varphi_{n\ell m\mu}(1)\varphi_{n'l'm'\mu'}(2) - \varphi_{n\ell m\mu}(2)\varphi_{n'l'm'\mu'}(1) \quad (4.2)$$

donde los números entre paréntesis indican en qué coordenadas evaluar las funciones de ondas. Por ejemplo, $R(1)$ es notación para $R(r_1)$ y $Y_{-1}^1(3)$ significa $Y_{-1}^1(\Omega_3)$.

El factor de normalización de la función de ondas es simplemente $\frac{1}{\sqrt{2}}$, ya que las φ_i son ortogonales con las $\varphi_{i'}$. En el caso en que los números cuánticos son iguales la función de ondas ya no tiene esa norma (al no ser las φ ortogonales, sino iguales), pero dichas funciones de onda están prohibidas por el postulado de simetrización³; el determinante de Slater correspondiente tendría dos columnas iguales y sería nulo, dando como resultado una función de ondas de norma nula.

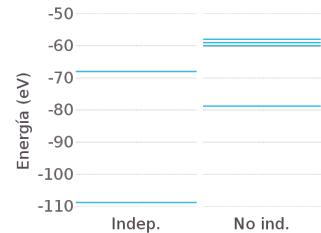
4.1 Nivel fundamental

La función de ondas de este nivel, en la aproximación de electrones no interactuantes, es

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_{100^{1/2}}(1)\varphi_{100^{-1/2}}(2) - \varphi_{100^{1/2}}(2)\varphi_{100^{-1/2}}(1)] \quad (4.3)$$

¹ Sistema basado en el gramo, el segundo y el centímetro. La ley de Coulomb es simplemente $1 \cdot \frac{qq'}{r^2}$, donde la distancia está en centímetros y la carga en *estatcoulombios*.

² Si comparamos los niveles experimentales del helio con el modelo suponiendo nulo el término de interacción electrón-electrón, vemos que la aproximación es mala:



Los niveles en el caso de partículas independientes vienen dados por

$$E_{nn'} = -136 \left(\frac{Z^2}{n^2} + \frac{Z^2}{n'^2} \right) \text{ eV}$$

³ En el caso de partículas no interactuantes, se puede recurrir al principio de exclusión de Pauli.

No hay degeneración. Podemos escribir ψ como

$$\begin{aligned}\psi &= \frac{\varphi_{100}(1)\varphi_{100}(2)}{\sqrt{2}}(|+\rangle_1|-\rangle_2 - |-\rangle_1|+\rangle_2) \\ &= \varphi_{100}(1)\varphi_{100}(2)\chi_0^0(1,2)\end{aligned}\quad (4.4)$$

donde se ha utilizado una tabla de Clebsch-Gordan para escribir $\frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle_1|-\rangle_2 - |-\rangle_1|+\rangle_2) = \chi_0^0(1,2)$. Vemos que hay simetría en la parte espacial y antisimetría en la parte de los espines, de forma que la función de ondas total es antisimétrica.

4.1.1 Aproximación perturbativa

Supongamos que el término $\frac{e^2}{r_{12}}$ es una perturbación. Calculamos la corrección en primer orden a la energía del nivel fundamental, el cual no es un nivel degenerado:

$$\begin{aligned}\Delta E^{(1)} &= \langle \varphi_{100}(1)\varphi_{100}(2)\chi_0^0(1,2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_{100}(1)\varphi_{100}(2)\chi_0^0(1,2) \rangle = \\ &= \langle \varphi_{100}(1)\varphi_{100}(2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_{100}(1)\varphi_{100}(2) \rangle \underbrace{\langle \chi_0^0(1,2) | \chi_0^0(1,2) \rangle}_1 = \\ &= \dots\end{aligned}\quad (4.5)$$

Es muy incómodo trabajar con r_{12} porque es un vector que no parte del origen. Utilizando resultados de la electroestática clásica escribimos:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} P_{\ell}(\cos \alpha) \quad (4.6)$$

donde $r_{<}$ y $r_{>}$ son respectivamente el menor y el mayor de r_1, r_2 y P_{ℓ} es el polinomio de Legendre de orden ℓ , que puede escribirse en función de los armónicos esféricos como

$$P_{\ell}(\cos \alpha) = \frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell}^{m*}(\Omega_1) Y_{\ell}^m(\Omega_2) \quad (4.7)$$

A pesar de haber eliminado r_{12} de la integral tenemos que resolver una suma infinita. Escribimos la parte espacial de la función de ondas como

$$\varphi_{100}(\mathbf{r}_1)\varphi_{100}(\mathbf{r}_2) = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{\frac{-Z}{a_0}(r_1+r_2)} \quad (4.8)$$

La integral, con todas las sustituciones, queda como

$$\begin{aligned}\dots &= \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right)^2 e^2 \iint_0^{\infty} r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0}. \\ &\cdot \sum_{m=-\ell}^{\ell} \frac{4\pi}{2\ell+1} \int_{4\pi} Y_{\ell}^{m*}(\Omega_1) d\Omega_1 \int_{4\pi} Y_{\ell}^m(\Omega_2) d\Omega_2 = \dots\end{aligned}\quad (4.9)$$

La integral contiene a dos armónicos esféricos ortogonales, así que solo será no nula si $\ell = m = 0$:

$$\int_{4\pi} Y_{\ell}^{m*}(\Omega_1) d\Omega_1 = \int_{4\pi} Y_{\ell}^m(\Omega_2) d\Omega_2 = \sqrt{4\pi} \delta_{\ell 0} \delta_{m 0} \quad (4.10)$$

Con ello, obtenemos:

$$\dots = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0} \right)^2 e^2 16\pi^2 \int \int_0^\infty r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 \frac{1}{r_>} e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} = \dots \quad (4.11)$$

El siguiente paso es sustituir $r_>$ por la r correspondiente en cada región de integración. En $\int_0^\infty dr_1 \int_0^{r_1} dr_2$ el mayor r es r_2 , y en $\int_0^\infty dr_1 \int_{r_1}^\infty dr_2$ el mayor pasa a ser r_1 ; conocido esto obtenemos:

$$\begin{aligned} \dots &= \left(\frac{Z^3}{\pi a_0} \right)^2 e^2 16\pi^2 \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \left[\int_0^{r_1} dr_2 \frac{1}{r_1} r_2^2 e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} + \right. \\ &\quad \left. + \int_{r_1}^\infty dr_2 \frac{1}{r_2} r_2^2 e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} \right] \end{aligned} \quad (4.12)$$

resolviendo las integrales resultantes, finalmente obtenemos

$$\Delta E^{(1)} = \frac{5}{128} \frac{a_0^5}{Z^5} \stackrel{\text{He}}{=} 34 \text{ eV} \quad (4.13)$$

Vemos que la corrección es grande. El valor corregido (-74.8 eV) es similar⁴ al experimental (-79 eV).

4.1.2 Aproximación variacional

Ahora que conocemos la energía, podemos estimar la función de ondas del nivel fundamental con el método variacional. Utilizamos una función de prueba con un parámetro α :

$$\psi = \underbrace{\frac{\alpha^3}{\pi a_0^3} e^{-\alpha(r_1+r_2)/a_0}}_{\text{symmetric}} \underbrace{\chi_0^0(1, 2)}_{\text{ant.}} \quad (4.14)$$

α hace las veces de Z ; de esta forma suponemos que bajo la interacción los electrones se comportan como si fueran independientes pero en un potencial central distinto a $Z = 2$. Separamos ψ en la parte espacial y la de espín:

$$\varphi = \varphi_{100}(\mathbf{r}_1, \alpha) \varphi_{100}(\mathbf{r}_2, \alpha) \chi_0^0 \quad (4.15)$$

Las φ están en un potencial de Coulomb con $Z = \alpha$. Su forma funcional es

$$\varphi_{100}(\mathbf{r}, \alpha) = \left(\frac{\alpha^3}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-\alpha r/a_0} \quad (4.16)$$

Las φ son autoestados de $\frac{-\hbar^2}{m} \nabla^2 - \alpha \frac{e^2}{r}$ con autovalor $-\frac{1}{2} \frac{e^2}{a_0} \alpha^2$. Calculamos $\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle$ para tratar de minimizarlo, de esa forma hallaremos la ψ más parecida a ψ_0 . Analizemos por separado cada integral del hamiltoniano del helio (4.1):

- Comenzamos por el término cinético:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 | \psi \rangle &= \langle \varphi_{100}(\mathbf{r}_1, \alpha) | \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 | \varphi_{100}(\mathbf{r}_1, \alpha) \rangle \cdot \\ &\quad \cdot \underbrace{\langle \varphi_{100}(\mathbf{r}_2, \alpha) | \varphi_{100}(\mathbf{r}_2, \alpha) \rangle}_{=1} \underbrace{\langle \chi_0^0 | \chi_0^0 \rangle}_{=1} \end{aligned} \quad (4.17)$$

Utilizando el teorema del virial obtenemos $\langle T \rangle = -E = \frac{\pm 1}{2} \frac{e^2}{a_0} \alpha^2$.

Con el término cinético de la otra partícula ocurre lo mismo.

4



Que sean más o menos iguales depende de la escala, pero da igual porque la energía no es trabajo, que es lo que es dinero. Y la pella es la pella, incluso en Panamá.

- El término de potencial central resulta:

$$\begin{aligned}
 \langle\psi|\frac{Ze^2}{r}|\psi\rangle &= \underbrace{\langle\varphi_{100}(\mathbf{r}_1, \alpha)|\frac{-Ze^2}{r_1}|\varphi_{100}(\mathbf{r}_1, \alpha)\rangle}_{=1} \cdot \\
 &\quad \cdot \underbrace{\langle\varphi_{100}(\mathbf{r}_2, \alpha)|\varphi_{100}(\mathbf{r}_2, \alpha)\rangle}_{=1} \underbrace{\langle\chi_0^0|\chi_0^0\rangle}_{=1} = \\
 &= \frac{Z}{\alpha}\langle V \rangle \stackrel{\text{virial}}{=} \underbrace{\frac{Z}{\alpha}2\left(\frac{-1}{2}\frac{e^2\alpha}{a_0}\right)}_{2E_0}
 \end{aligned} \tag{4.18}$$

⁵ Se deja como ejercicio para el estudiante.

- Por último, calculamos⁵ el término de interacción.

$$\langle\psi|\frac{e^2}{r_{12}}|\psi\rangle = \dots = \frac{5}{8}\frac{\alpha e^2}{a_0} \tag{4.19}$$

Si juntamos los resultados, obtenemos

$$\langle f(\alpha)|\mathcal{H}|f(\alpha)\rangle = \frac{e^2}{a_0} \left(\alpha^2 - 2Z\alpha + \frac{5}{8}\alpha \right) \tag{4.20}$$

Vemos que el mínimo está en $\alpha = Z - 5/16$, con valor $-77.5 \text{ eV} \geq E_0$ ($Z = 2$). El valor experimental es -78.8 eV , y el perturbativo era -74.8 eV . Como $E_{\text{var.}}|_{\min} \simeq E_{\text{exp.}}$ es plausible⁶ que $\psi(\alpha_{\min}) \simeq \psi_0$. Por tanto, tenemos una indicación de que es conveniente utilizar $Z = 2 - 5/16$ en lugar de $Z = 2$.

Con funciones de ondas más complicadas y más parámetros se pueden sacar energías más cercanas a E_0 (y por tanto ajustar mejor ψ_0). Hylleraas⁷ realizó un análisis especialmente minucioso, obteniendo una diferencia con E_0 en la sexta cifra significativa.

4.2 Niveles excitados

Definimos un potencial central virtual $V(r)$ que nos permite escribir el hamiltoniano del sistema como

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 + V(r_1) + V(r_2) - \\
 - V(r_1) - V(r_2) - \frac{\alpha e^2}{r_1} - \frac{\alpha e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}
 \end{aligned} \tag{4.21}$$

De esta manera tenemos el hamiltoniano expresado como un hamiltoniano de partículas idénticas e independientes:

$$\mathcal{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 + V(r_1) + V(r_2) = h_1 + h_2 \tag{4.22}$$

$$W = -V(r_1) - V(r_2) - \frac{\alpha e^2}{r_1} - \frac{\alpha e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \ll \mathcal{H}_0 \tag{4.23}$$

Cada partícula independiente cumple con \mathcal{H}_0 la siguiente ecuación de autovalores:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} + V(r) \right] \varphi_{n\ell m\mu}(\mathbf{r}) = E_{nl} \varphi_{n\ell m\mu}(\mathbf{r}) \tag{4.24}$$

donde $\varphi_{n\ell m\mu}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_l^m(\Omega)|^{1/2}\mu\rangle$, y el CSCO es $\mathcal{H}, L^2, L_z, S_z$.



Tan plausible como que no tenemos otra.



⁶ Egil Andersen Hylleraas (1898-1965) fue un distinguido físico teórico noruego conocido por su método simple pero elegante para predecir el estado energético fundamental de átomos de dos electrones, así como funciones de onda de prueba de átomos multielectrónicos. Hylleraas era el nombre de la granja en que nació.

⁷

Resolvemos la parte radial expresando \mathcal{H}_0 en coordenadas radiales en la ecuación de Schrödinger:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2} \right] = \chi_{n\ell}(\mathbf{r}) = E_{n\ell}\chi_{n\ell}(r) \quad (4.25)$$

donde $\chi_{nl} = rR_{nl}$. El valor de ℓ cambia el tipo de ondas que obtenemos como autoestados. Con $\ell = 0$ obtenemos ondas de tipo s y energías E_{1s}, E_{2s}, \dots , con $\ell = 1$ las ondas son p y las energías E_{2p}, E_{3p}, \dots etc. Se ha utilizado el convenio de física atómica, donde se expresa la mínima n como $\ell + 1$.

Los autovalores de \mathcal{H}_0 serán $E_{nl} + E_{n'\ell'}$, al ser partículas independientes. En notación de números de ocupación, los autovalores son $(n\ell)^1(n'\ell')^1$. Los autoestados serían, en principio, $\varphi_{n\ell m\mu}(\mathbf{r}_1)\varphi_{n'\ell' m'\mu'}(\mathbf{r}_2)$, pero necesitamos antisimetrizar la función de ondas por ser los electrones fermiones:

$$\Psi \propto \varphi_{n\ell m\mu}(\mathbf{r}_1)\varphi_{n'\ell' m'\mu'}(\mathbf{r}_2) - \varphi_{n\ell m\mu}(\mathbf{r}_2)\varphi_{n'\ell' m'\mu'}(\mathbf{r}_1) \quad (4.26)$$

4.2.1 Degeneración de los niveles

La degeneración de la energía para $E_{nl} \neq E_{n'\ell'}$ es distinta que para el caso $E_{nl} = E_{n'\ell'}$:

- Si las energías son distintas, la degeneración corresponde al número de determinantes de Slater que podemos construir. Para construir un determinante de Slater necesitamos que los números cuánticos no sean exactamente iguales; dado un ℓ tenemos $2\ell + 1$ números distintos para la m y $2s + 1$ números para la μ . Como el espín vale $1/2$ tenemos que $\mu = \pm 1/2$, y tenemos que la degeneración es

$$g = \underbrace{(2\ell+1)}_{g_\ell} \cdot \underbrace{2}_{g_\mu} \cdot \underbrace{(2\ell'+1)}_{g'_\ell} \cdot \underbrace{2}_{g'_\mu} \quad (4.27)$$

- Si las energías son iguales, los números cuánticos ℓ, ℓ' son idénticos y solo podemos variar m, μ . Para $\ell = 1$, por ejemplo, disponemos de seis⁸ parejas de valores: Tenemos que escoger grupos de dos parejas distintas para los estados. Por ejemplo, $|m\mu\rangle = |+1 \ 1/2\rangle$ y $|m'\mu'\rangle = |0 \ -1/2\rangle$. Hay seis parejas (m, μ) distintas, así que podemos escoger $g = \binom{6}{2}$ estados distintos. Para ℓ genérica, la degeneración será

$$g = \binom{(2\ell+1) \cdot 2}{2} \quad (4.28)$$

Vemos que la degeneración puede crecer mucho, por lo que es importante escoger buenas bases.

⁸ Concretamente, $m \in -\ell, \dots, \ell$ y $\mu = \pm 1/2$:

μ	m
$+1/2$	$+1$
$+1/2$	0
$+1/2$	-1
$-1/2$	$+1$
$-1/2$	0
$-1/2$	-1

Ejemplos

- $E_{1s} + E_{2s} \rightarrow (1s)^1(2s)^1$. Las energías son distintas, así que hay $2 \cdot (2\ell+1) \cdot 2 \cdot (2\ell'+1)$ estados distintos. Como los orbitales s se caracterizan por tener un número cuántico ℓ nulo, nos queda $2 \cdot (0+1) \cdot 2 \cdot (0+1)$ y obtenemos $g = 4$.

- $E_{1s} + E_{2p} \rightarrow (1s)^1(2p)^1$. En este caso aparece un orbital p , con $\ell = 1$. Obtenemos $2 \cdot (0+1) \cdot 2 \cdot (2 \cdot 1 + 1)$, y por tanto $g = 12$.
- $2E_{1s} \rightarrow (1s)^2$. Las energías son iguales, así que la degeneración vendrá dada por $\binom{2\ell+1}{2}$. Como $\ell = 0$, tenemos $g = \binom{2}{2} = 1$.
- $2E_{1p} \rightarrow (1p)^2$. En este caso $\ell = 1$ y obtenemos $g = \binom{2(2 \cdot 1 + 1)}{2} = \binom{6}{2} = 15$.

4.2.2 Diagonalización de W

Recordamos que

$$W = -V(r_1) - V(r_2) - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (4.29)$$

⁹ Es obvio, ya que si rotamos solo una partícula puede cambiar la distancia r_{12} entre ambas.

No commuta con rotaciones de una sola partícula⁹, \mathbf{L}_i , pero sí con rotaciones del sistema, $\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2$. W no depende de los espines, así que commuta con todos sus operadores. En resumen,

$$[W, \mathbf{L}] = [W, \mathbf{S}] = [W, L_z] = [W, L^2] = 0 \quad (4.30)$$

Es posible que L^2, L_z, S^2, S_z sean un CSCO para las funciones antisimétricas del subespacio de degeneración $E_{n\ell} + E_{n'\ell'}$, pero existe ambigüedad en la función. Sean dos parejas fijas de números cuánticos $(n\ell)$ y $(n'\ell')$, los coeficientes de Clebsch-Gordan nos dan dos funciones globales para el sistema, $F_{\ell\ell'} |M_L L\rangle(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ y la permutación $F_{\ell\ell'} |M_L L\rangle(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$, que pueden ser simétricas (L par) o antisimétricas (L impar). Además, como parte de espín, podemos escoger¹⁰ tanto $\chi_0^0(1, 2)$ (antisimétrica) y $\chi_1^{M_S}(1, 2)$ (simétrica). Esto nos da una degeneración doble por la elección del espín, pero es solventable con el postulado de simetrización. Escribimos ambas posibles funciones del sistema como

$$\Psi = \begin{cases} F_{\ell\ell'} \frac{M_L}{L}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_0^0(1, 2) \pm F_{\ell\ell'} \frac{M_L}{L}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \chi_0^0(1, 2) \\ F_{\ell\ell'} \frac{M_L}{L}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_1^{M_S}(1, 2) \pm F_{\ell\ell'} \frac{M_L}{L}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \chi_1^{M_S}(1, 2) \end{cases} \quad (4.31)$$

donde el \pm depende de si la función F era simétrica o antisimétrica¹¹. Vemos que hay dos elecciones posibles debido a χ , pero que Ψ tenga que ser antisimétrica lo soluciona.

- Si L es par, la función $F_{\ell\ell'} \frac{M_L}{L}$ ha de tener parte de espín antisimétrica, $\chi_0^0(1, 2)$. De esta forma, obtenemos $\text{sim} \otimes \text{antisim} = \text{antisim}$.
- Si por el contrario L es impar, la función ha de tener parte de espín par, $\chi_1^{M_S}(1, 2)$. Así se obtiene $\text{antisim} \otimes \text{sim} = \text{antisim}$.

De esta forma podemos escoger uno de los dos casos de la ecuación (4.31), y vemos que el CSCO es realmente completo. Notar que todo este tratamiento es válido únicamente para sistemas de dos partículas. Obtenemos una representación matricial completamente diagonal para W :

$$\langle \Psi | W | \Psi \rangle \sim \delta_{\ell\ell'} \delta_{M_L M'_L} \delta_{S^2 S'^2} \delta_{M_S M'_S} \quad (4.32)$$

donde $|\Psi\rangle = |(nl)(n'\ell')L\ M_L\ S\ M_S\rangle$.

En principio se tendría que calcular todos los valores de la diagonal, pero como se vio en los ejercicios¹² el hecho de que $[V, \mathbf{J}] = \mathbf{0}$ implica que $\langle \alpha jm | V | \alpha jm \rangle = \langle \alpha jm \pm 1 | V | \alpha jm \pm 1 \rangle$. En principio no esperamos que aparezca el espín, pero lo tenemos en cuenta.

4.2.3 Términos espectroscópicos

Tenemos energías del estilo $E = E_{nl} + E_{n'\ell'} + \Delta(n\ell n'\ell' LS)$. Si solo indicamos la configuración, $(nl)(n'\ell')$, solo damos información sobre \mathcal{H} (en n) y L^2 (en ℓ). El CSCO requiere de más observables para ser completo, así que introducimos los llamados *términos espectroscópicos* para dar información sobre los observables L_z, S^2 y completar el CSCO¹³.

Como ejemplo práctico, veamos la configuración $(1s)(2s)$. Tenemos un valor único para L en $0 \otimes 0 = \{0_S\}$ y dos para el observable espín total, $S \in 1/2 \otimes 1/2 = \{0_S, 1_A\}$, donde el subíndice indica si la función es simétrica o no. Tenemos por tanto dos parejas, $|L : 0 S : 0\rangle$ y $|L : 0 S : 1\rangle$, para indicarlas introducimos un término extra ^{2S+1}L , que nos da información del momento angular orbital (en este caso sólo puede ser nulo) y el espín total (uno o cero). Se utiliza la notación $S = 0, P = 1, D = 2, F = 3, \dots$ para indicar L . Así pues, identificamos $|L : 0 S : 0\rangle$ con un estado *singlete* 1S y $|L : 0 S : 1\rangle$ con 3S (*triplete*). La degeneración de cada subestado es simplemente $2S + 1$, como puede verse en el diagrama de niveles de la figura 4.1.

Notar que obtenemos la misma degeneración ($1 + 3$) que si aplicamos las fórmulas de 4.2.1

Términos espectroscópicos Cada nivel $E_{nl} + E_{n'\ell'}$ tendrá como degeneración el número de parejas L, S . Por ejemplo, para el nivel $(1s)(2s)$ tenemos que $L \in \{0 \otimes 0\} = \{0_S\}$ y $S \in \{1/2 \otimes 1/2\} = \{0_A, 1_S\}$. El estado electrónico no queda completamente determinado con la notación $(1s)(2s)$, lo que nos hace incluir un término extra ^{2S+1}L , que nos da información¹⁴ del momento angular orbital (en este caso sólo puede ser nulo) y el espín total (uno o cero). Se utiliza la notación $S = 0, P = 1, D = 2, F = 3, \dots$ para indicar L . Por ejemplo, 3S indica un estado *triplete*, que tiene un espín total uno y momento angular orbital nulo.

Ejemplos

$(1s)(2p)$ La degeneración del orbital $(1s)$ es doble (espín *up* y *down*) y la del $(2p)$ séxtuple (espín *up* y *down*, además de un factor 3 por el momento angular orbital). En forma de tabla:

deg.	L	S	^{2S+1}L	deg.
12	$0 \otimes 1 = \{1\}$	$0, 1$	$^1P, ^3P$	$3 + 3 \cdot 3 \checkmark$

De forma general, la degeneración de ^{2S+1}L es $(2S + 1)(2L + 1)$.

¹² Estructura fina del hidrógeno, sección de la página 77, ecuación 2.38

¹³ Aún falta información sobre S_z , por lo que las configuraciones con término espectroscópico pueden seguir estando degeneradas.

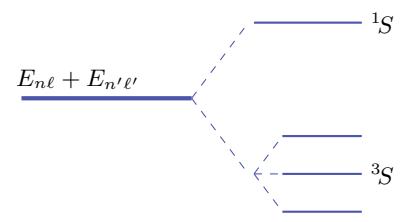


Figura 4.1: Degeneración de los niveles del helio

¹⁴ El CSCO completo requiere de L^2, L_z, S^2, S_z , y el término espectroscópico añade información sobre S_z . Por ejemplo, el estado $(1s)(2s)$ 3S está triplemente degenerado, ya que falta por indicar S_z .

$(2p)^2$ Al tener ambos electrones la misma energía hemos de tener cuidado con que la función total sea antisimétrica¹⁵. La degeneración debería ser (utilizando 4.2.1) $g = \binom{6}{2} = 15$, y en efecto:

deg.	L	S	^{2S+1}L	deg.
15	$1 \otimes 1 = \{0_S, 1_A, 2_S\}$	$0_A, 1_S$	$^1S, ^1D, ^3P$	$1 + 5 + 9 \checkmark$

Obtenemos una matriz 15×15 , de la que sólo tres autovalores son distintos. Notar que hemos dejado fuera combinaciones como $L : 0_S + S : 1_S = ^3S$ por no ser antisimétricas.

$(2p)(3p)$ La degeneración debería ser 36. En efecto:

deg.	L	S	^{2S+1}L	deg.
36	$1 \otimes 1 = \{0_S, 1_A, 2_S\}$	$0_A, 1_S$	$^1S, ^1D, ^1P$ $^3S, ^3P, ^3D$	$1 + 3 + 5 +$ $+ 3 + 9 + 15 \checkmark$

Vemos que el poder antisimetrizar a placer la parte espacial nos da muchas más posibilidades que en $(2p)(2p) = (2p)^2$.

Integrales de intercambio Se ha visto como el término espectroscópico ^{2S+1}L depende del espín. Es extraño, ya que la perturbación no depende de él. Calculemos explícitamente la variación de energía ΔE en

$$\begin{aligned} E &= E_{n\ell} + E_{n'\ell'} + \Delta(n\ell, n'\ell', L, S) = \\ &= E_{n\ell} + E_{n'\ell'} + \\ &\quad + \langle (n\ell)(n'\ell') LM_L S M_S | W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | (n\ell)(n'\ell') LM_L S M_S \rangle \end{aligned} \quad (4.33)$$

Teniendo en cuenta la antisimetrización de la función (que cambia el signo \pm de la parte espacial en función de la simetría del spinor) se obtiene:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} [F_L^{M_L}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \pm F_L^{M_L}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)] \chi_S^{M_S} \middle| W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \middle| \frac{1}{\sqrt{2}} [F_L^{M_L}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \pm F_L^{M_L}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)] \chi_S^{M_S} \right\rangle = \\ &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} [F_L^{M_L}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \pm F_L^{M_L}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)] \middle| W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \middle| \underbrace{\left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} [F_L^{M_L}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \pm F_L^{M_L}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)] \right\rangle}_{=1} \chi_S^{M_S} \middle| \chi_S^{M_S} \right\rangle = \\ &= \frac{1}{2} \left\langle F_L^{M_L}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \middle| W \middle| F_L^{M_L}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle F_L^{M_L}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \middle| W \middle| F_L^{M_L}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \right\rangle \pm \\ &\quad \pm \left(\frac{1}{2} \left\langle F_L^{M_L}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \middle| W \middle| F_L^{M_L}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle F_L^{M_L}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \middle| W \middle| F_L^{M_L}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right\rangle \right) \end{aligned} \quad (4.34)$$

Eliminando casi toda la notación, para hacer la ecuación comprensible para humanos:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} [(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \pm (\mathbf{2}, \mathbf{1})] \middle| W(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \middle| \frac{1}{\sqrt{2}} [(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \pm (\mathbf{2}, \mathbf{1})] \right\rangle = \\ &= \frac{1}{2} \langle (\mathbf{1}, \mathbf{2}) | W | (\mathbf{1}, \mathbf{2}) \rangle + \frac{1}{2} \langle (\mathbf{2}, \mathbf{1}) | W | (\mathbf{2}, \mathbf{1}) \rangle \pm \\ &\quad \pm \left(\frac{1}{2} \langle (\mathbf{1}, \mathbf{2}) | W | (\mathbf{2}, \mathbf{1}) \rangle + \frac{1}{2} \langle (\mathbf{2}, \mathbf{1}) | W | (\mathbf{1}, \mathbf{2}) \rangle \right) \end{aligned} \quad (4.35)$$

Recordar que el signo del \pm depende de la simetrización de la función. Como las integrales son invariantes ante una transposición $1 \leftrightarrow 2$ y $W(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = W(\mathbf{2}, \mathbf{1})$, obtenemos que los cuatro sumandos son iguales por parejas. Por tanto, $\Delta E = D \pm C$, donde D es la *integral directa* y C es la *integral de intercambio*.

Vemos que el término de espín χ ha desaparecido, pero influye en ΔE mediante el signo \pm . Si $S = 0$ el signo es positivo y si $S = 1$ es negativo¹⁶; a esto se le llama *correlación del intercambio con el espín*.

En caso de ser las energías $E_{n\ell}$ y $E_{n'\ell'}$ iguales, desaparecen los términos cruzados y $C = 0$.

4.3 Estructura fina

Quedan varias interacciones en el hamiltoniano del sistema que aún no se han tratado:

Término de masa	
Término de Darwin	
Término de espín-órbita	$\mathbf{l}_1\mathbf{s}_1 + \mathbf{l}_2\mathbf{s}_2$
Término de espín-espín	$\mathbf{s}_1\mathbf{s}_2$
Interacción del espín con la otra órbita	$\mathbf{l}_1\mathbf{s}_2 + \mathbf{l}_2\mathbf{s}_1$
Interacción órbita-órbita	$\mathbf{l}_1\mathbf{l}_2$

Hay bastantes más que en el hidrógeno al tratarse de un sistema más complejo. El término dominante, no obstante, es el de espín-órbita para $Z > 2$ (en el helio es dominante el de espín-espín). Además, faltaría el término de *efecto Lamb*¹⁷ y la estructura hiperfina (interacción con el momento magnético del núcleo).

En resumen, se tiene

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + W + W_{\text{fine}} \quad (4.36)$$

donde esperamos que $W_{\text{fine}} \ll W$.

Sabemos que W es diagonal en $|n, \ell, n', \ell', L, M_L, S, M_S\rangle$, pero W_{fine} no¹⁸; como sí que commuta con \mathbf{J} nos planteamos utilizar la base $|n, \ell, n', \ell', L, S, J, M\rangle$ de autoestados de L^2, S^2, J^2, J_z en $(n\ell)(n'\ell')$.¹⁹

De la commutación con \mathbf{J} de W_{fine} deducimos que

$$\langle(n\ell)(n'\ell')LSJM|W_{\text{fine}}|(n\ell)(n'\ell')LSJM\rangle \propto \delta_{JJ'}\delta_{MM'} \quad (4.37)$$

Pero no podemos garantizar proporcionalidad con $\delta_{LL'}\delta_{SS'}$ ya que los commutadores no son nulos²⁰. La matriz no será del todo diag-

¹⁷ Acoplamiento con fluctuaciones del campo electromagnético del vacío

¹⁸ Por ejemplo, $[W_{\text{fine}}, \mathbf{L}] \neq \mathbf{0}$

¹⁹ Si bien no se demuestra, L^2, S^2, J^2, J_z es CSCO dados unos $(n\ell)(n'\ell')$ fijos, y las Ψ resultantes son completamente antisimétricas.

²⁰ La demostración se omite por ser tediosa

nal, pero sí algo; en resumen:

$$W = \begin{pmatrix} a & & & \\ & b & & \\ & & c & \\ & & & \ddots \end{pmatrix} \quad \text{in } |(n\ell)(n'\ell')LM_LSM_S\rangle \quad (4.38)$$

$$W_{\text{fine}} = \begin{pmatrix} a & \times & \times & \times \\ \times & b & \times & \times \\ \times & \times & c & \times \\ \times & \times & \times & \ddots \end{pmatrix} \quad \text{in } |(n\ell)(n'\ell')LSJM\rangle \quad (4.39)$$

Las \times simbolizan que hay una diagonal fuerte pero algunos elementos fuera de ella no son nulos. Es tentador sumar ambas matrices y diagonalizar el resultado para resolver la estructura fina del helio, pero están en distintas bases, por lo que no pueden sumarse²¹. Para poder hacerlo, veamos que W es también diagonal en $|(n\ell)(n'\ell')LM_LSM_S\rangle$, de forma que estén en la misma base. Empezamos por ver que



²¹

Ni Obama.

²² Recordar que estos coeficientes proyectan elementos de la base en L^2, L_z, S^2, S_z a la base en L^2, S^2, J^2, J_z . Por ello, se emplea la notación $(LM_LSM_S|LSJM)$.

Veamos cuánto valen sus elementos no nulos en la nueva base. Para ello, utilizamos los coeficientes de Clebsch-Gordan²², efectuando el cambio

$$\begin{aligned} |(n\ell)(n\ell')LSJM\rangle &\rightarrow \underbrace{(LM_LSM_S|LSJM)}_{C_\ell} |(n\ell)(n\ell')LM_LSM_S\rangle \\ |(n\ell)(n'\ell')LSJM\rangle &\rightarrow \underbrace{(LM'_L SM'_S|LSJM)}_{C_{\ell'}} |(n\ell)(n\ell')LM'_L SM'_S\rangle \end{aligned} \quad (4.41)$$

Obtenemos que en la nueva base ΔE es

$$\begin{aligned} \langle(n\ell)(n'\ell')LSJM|W|(n\ell)(n\ell')LSJM\rangle &= \\ &= \sum_{M_L, M_S, M'_L, M'_S} C'_{\ell'} C_\ell \underbrace{\langle(n\ell)(n'\ell')LM'_L SM'_S|W|(n\ell)(n\ell')LM_LSM_S\rangle}_{\Delta(n\ell n'\ell' LS)\delta_{M_L, M'_L}\delta_{M_S, M'_S}} = \\ &= \Delta E \cdot \sum_{M_L, M_S} |\text{Clebsch-Gordan}|^2 = \Delta E \cdot 1 \end{aligned} \quad (4.42)$$

donde la $\Delta(n\ell n'\ell' LS)$ ha salido factor común de la suma al no depender de los índices de esta. Vemos que los elementos de matriz de W en la nueva base son los mismos, y estamos listos para sumar ambas matrices sin problemas.

Ejemplo: (1s)(2p) La composición de L resulta $L \in 0 \otimes 1 = \{1\}$, mientras que S es $S \in 1/2 \otimes 1/2 = \{0, 1\}$. La suma de L, S será²³ $J \in \{0, 1, 2\}$. La degeneración de esta energía es $2 \cdot 6$, así que la matriz será 12×12 ; tendremos que calcular 144 elementos a priori²⁴. Tenemos dos términos espectroscópicos, el 1P y el 3P ; veamos que elementos fuera de la diagonal²⁵ no son nulos²⁶:

²³ J va desde $L_{\min} = 0$ hasta $L_{\max} = 2$ en saltos de 1.

²⁴ Sobran la mitad de los cálculos por ser la matriz hermítica

²⁵ Por eso utilizamos distintos términos espectroscópicos en cada lado. Si no, estaríamos en la diagonal de la matriz.

²⁶ Para ser no nulos tenemos que tener las mismas J, M a ambos lados (ver ecuación (4.37)).

$$\begin{aligned} \langle (1s)(2p) \ ^1P \ J \ M | W_{\text{fine}} | (1s)(2p) \ ^3P \ J \ M \rangle &\neq 0 \\ \left\langle (1s)(2p) \ ^1P \begin{smallmatrix} 1 & +1 \\ 1 & -1 \end{smallmatrix} \middle| W_{\text{fine}} \middle| (1s)(2p) \ ^3P \begin{smallmatrix} 1 & +1 \\ 1 & -1 \end{smallmatrix} \right\rangle &\neq 0 \end{aligned} \quad (4.43)$$

donde se ha utilizado que $J = 1$ es la única J que coincide en ambos términos espectroscópicos. Vemos, por tanto, que sólo tres elementos de fuera de la diagonal no son nulos²⁷.

Los términos de fuera de la diagonal son despreciables. Puede verse en caso sencillo sumando a una matriz diagonal $\begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & B \end{pmatrix}$ una matriz $\begin{pmatrix} a & c^* \\ c & b \end{pmatrix}$ con $c \ll (a - b)^2$. Desarrollando en serie los autovalores de la matriz suma vemos que las correcciones de los elementos de la diagonal son pequeñas:

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} a & c^* \\ c & b \end{pmatrix} \sim \begin{pmatrix} A + a & B + b \\ B + b & A + a \end{pmatrix} \quad (4.44)$$

Con los valores típicos del helio son menores de 1×10^{-7} eV. A esta aproximación resultante de suponer nulos estos elementos se le conoce como *acoplamiento LS* o de *Russell-Saunders*.

La energía a primer orden, por tanto, será

$$E \simeq E_{n\ell} + E_{n'\ell'} + \Delta(n\ell n'\ell' LS) + \Delta_{\text{fine}}(n\ell n'\ell' LSJ) \quad (4.45)$$

El término nuevo no depende de M porque $[W_{\text{fine}}, \mathbf{J}] = 0$. Esta energía está degenerada $2J + 1$ veces²⁸.

Con todo lo visto, podemos razonar el desdoblamiento de un nivel como el $(1s)(2p)$, por ejemplo (figura 4.2). Las cantidades A, B, a, b de la se refieren a la ecuación 4.44.

²⁷ Más otros tres al otro lado de la diagonal

²⁸ Como $[W_{\text{fine}}, \mathbf{J}] = 0$ no depende de M , y la degeneración de M es $2J + 1$.

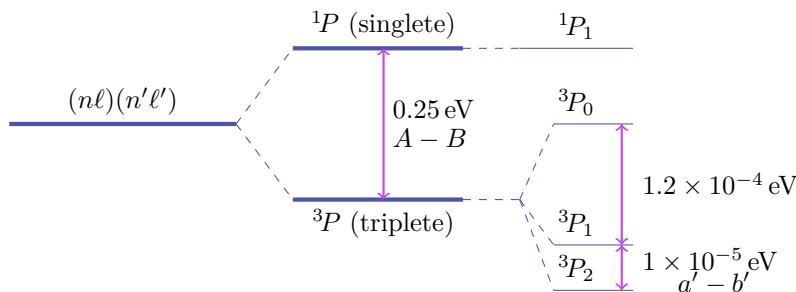


Figura 4.2: Degeneración de los niveles $(1s)(2s)$ del helio



Y con esto y un bizcocho, hemos acabado el átomo de helio.

5

Perturbaciones dependientes del tiempo

Supongamos que el hamiltoniano tiene dependencia temporal:

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + \lambda \mathcal{H}_1(t) \quad (5.1)$$

donde \mathcal{H}_0 es resoluble o al menos dependiente del tiempo. La evolución temporal de las funciones de onda vendrá dada por la ecuación de Schrödinger, $\mathcal{H}\Psi = i\hbar\dot{\Psi}$.

Se considera que la perturbación empieza a influir en la evolución del sistema en un instante t_0 , modificando los autoestados iniciales φ_i para convertirlos en $\psi(t)$. La probabilidad de medir uno de los autoestados de $\mathcal{H}(t)$ con energía E_f , φ_f , será:

$$P_{if}(t) = |\langle \varphi_f | \psi(t) \rangle|^2 \quad (5.2)$$

Expresamos dicho $\psi(t)$ en función de la base de autoestados de \mathcal{H}_0 ,

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n a_n(t) \exp\left(\frac{-iE_n}{\hbar}t\right) \varphi_n(\mathbf{r}) \quad (5.3)$$

Al coeficiente dependiente del tiempo, $a_n(t)e^{\frac{-iE_n}{\hbar}t}$, se le denota por comodidad $b_n(t)$ y es equivalente a $\langle \varphi_n | \psi(t) \rangle$. Si $\lambda = 0$ obtenemos que $a(t) = \text{cte.}$ y se tiene la evolución temporal habitual.

Sustituyendo (5.3) en la ecuación de Schrodinger y simplificando se obtiene:

$$\sum_n i\hbar \dot{a}_n \varphi_n e^{\frac{-iE_n}{\hbar}t} = \sum_n \lambda a_n \mathcal{H}_1 \varphi_n e^{\frac{-iE_n}{\hbar}t} \quad (5.4)$$

Resolvemos la ecuación vectorial proyectando sobre un vector $\langle \varphi_k |$:

$$i\hbar \dot{a}_k e^{\frac{-iE_k}{\hbar}t} = \sum_n \lambda a_n e^{\frac{-iE_n}{\hbar}t} \langle \varphi_k | \mathcal{H}_1 | \varphi_n \rangle \quad (5.5)$$

donde $k \in \mathbb{Z}^+$, por lo que tenemos infinitas ecuaciones diferenciales acopladas. Hasta aquí no se ha realizado ninguna aproximación; efectuamos la primera, dada por

$$a_k = a_k^{(0)} + \lambda a_k^{(1)} + \lambda^2 a_k^{(2)} + \dots \quad (5.6)$$

Sustituyendo esta aproximación y coleccionando potencias de λ obtenemos:

$$\begin{aligned}\lambda^0 : \dot{a}_k^{(0)} &= 0 \\ \lambda^1 : \dot{a}_k^{(1)} &= \frac{1}{i\hbar} \sum_n \langle \varphi_k | \mathcal{H}_1 | \varphi_n \rangle a_k^{(0)} \exp(i\omega_{k_n} t) \\ \lambda^2 : \dots\end{aligned}\quad (5.7)$$

La primera ecuación refleja el caso en que no hay perturbación, $a^{(0)} = \text{cte}$. Si bien es posible desarrollar la aproximación a mayor orden que 1, nos detendremos aquí.

Nuestras condiciones iniciales son ausencia de perturbación para $t < 0$ y φ_i conocida como estado inicial. Esto implica para las $a(t)$ que

$$a_k(0) = a_k^{(0)}(0) + \lambda a_k^{(1)}(0) + \dots = \delta_{ki} \quad (5.8)$$

Para $\lambda = 0$ obtenemos $a_k^{(0)}(0) = a_k(0) = \delta_{ki}$.

En $a_k^{(1)}$ se obtiene, integrando desde el inicio de la perturbación ($t = 0$) hasta su final ($t = t$):

$$\begin{aligned}\dot{a}_k^{(1)} &= \frac{1}{i\hbar} \langle \varphi_k | \mathcal{H}_1 | \varphi_i \rangle e^{i\omega_{k_i} t} \\ a_k^{(1)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle \varphi_k | \mathcal{H}_1(\tau) | \varphi_i \rangle e^{i\omega_{k_i} \tau} d\tau\end{aligned}\quad (5.9)$$

donde $a_k^{(1)}(0) = 0$, $\forall k$. Obtenemos que $P_{if}(t)$ a primer orden es

$$P_{if}(t) = |a_f(t)|^2 = \left| a_f^{(0)}(t) + \lambda a_f^{(1)}(t) \cdot t + \mathcal{O}(t^2) \right| \quad (5.10)$$

y como $a_f^{(0)}(t) = 0$ para $f \neq i$ obtenemos

$$\boxed{P_{if}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \langle \varphi_f | \mathcal{H}_1 | \varphi_i \rangle e^{i\omega_{f_i} \tau} d\tau \right|^2} \quad (5.11)$$

5.1 Perturbación armónica

Es la perturbación más frecuente. Tenemos una perturbación $W \cos \omega t$, con W función de \mathbf{r} , \mathbf{p} , el espín, ... pero no de t ni de sus derivadas. Calculamos P_{if} :

$$\begin{aligned}P_{if} &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \langle \varphi_f | W \cos \omega \tau | \varphi_i \rangle e^{i\omega_{f_i} \tau} d\tau \right|^2 = \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| W_{fi} \int_0^t \cos(\omega \tau) e^{i\omega_{f_i} \tau} d\tau \right|^2 = \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| W_{fi} \int_0^t \frac{1}{2} (e^{i\omega \tau} + e^{-i\omega \tau}) e^{i\omega_{f_i} \tau} d\tau \right|^2 = \\ &= \frac{|W_{fi}|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{1 - e^{i(\omega_{f_i} + \omega)t}}{\omega_{f_i} + \omega} + \frac{1 - e^{i(\omega_{f_i} - \omega)t}}{\omega_{f_i} - \omega} \right|^2 = \\ &= \frac{|W_{fi}|^2}{4\hbar^2} |A_+ + A_-|^2\end{aligned}\quad (5.12)$$

Para tener una forma más analizable, utilizamos que

$$A_{\pm} = -ie^{i(\omega_{fi} \pm \omega)t/2} \frac{\sin[(\omega_{fi} \pm \omega)\frac{t}{2}]}{(\omega_{fi} \pm \omega)\frac{t}{2}} \quad (5.13)$$

$$|A_{\pm}| = 1 \cdot \left| \frac{\sin[(\omega_{fi} \pm \omega)\frac{t}{2}]}{(\omega_{fi} \pm \omega)\frac{t}{2}} \right| \quad (5.14)$$

Puede verse la forma funcional de A_{\pm} en la figura 5.1.

Como sólo estamos interesados en $\omega > 0$, viendo la forma de $A_+ + A_-$ podemos aproximar P_{if} como

$$P_{if} \simeq \frac{|W_{if}|^2}{4\hbar^2} |A_-|^2 \quad (5.15)$$

Esta fórmula sólo será válida cuando A_- y A_+ estén bastante separadas, es decir,

$$t \gg \frac{2\pi}{\omega_{fi}} \quad (5.16)$$

Esta condición¹ puede entenderse como que el tiempo que el sistema está siendo perturbado ha de ser de unos cuantos períodos, para que “se entere” de la perturbación.

Notar que estamos exigiendo t grandes para poder emplear la aproximación, pero si son demasiado grandes ya no valdría la aproximación a primer orden que hemos hecho².

5.2 Onda electromagnética

Consideremos una onda electromagnética del estilo

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t) \quad (5.17)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \frac{\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)}{c} \quad (5.18)$$

Como $\cos(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t) = \cos(\mathbf{k}\mathbf{r}) \cos(\omega t) - \sin(\mathbf{k}\mathbf{r}) \sin(\omega t)$, podemos suponer $\mathbf{k}\mathbf{r}$ despreciable³ y aproximar $\cos(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t) \simeq \cos(\mathbf{k}\mathbf{r})$. A esta aproximación se le llama *aproximación dipolar*.

Calculamos las energías del campo eléctrico y el magnético:

$$E_E = e\mathbf{r}\mathbf{E} \sim ea_0 E_0 \quad (5.19)$$

$$E_B = \frac{\mu_B}{\hbar} (\mathbf{L} + g_s \mathbf{S}) \mathbf{E} \sim \frac{e\hbar}{2mc} E_0 \quad (5.20)$$

donde se ha aproximado $|\mathbf{r}| \simeq a_0$ y $|\mathbf{L} + g_s \mathbf{S}| \simeq \hbar$. Vemos que la energía de interacción con el campo eléctrico es muy superior a la magnética⁴, por lo que pasamos a la llamada *aproximación dipolar eléctrica* y despreciamos el efecto del campo magnético.

La perturbación provocada por el campo electromagnético, con todas estas aproximaciones, se puede escribir como

$$\mathcal{H}_1 = e\mathbf{E}_0 \cos \omega t \sum_{i=1}^Z \mathbf{r}_i \quad (5.21)$$

para Z electrones. La probabilidad de las transiciones para $Z = 1$ (hidrógeno) será

$$P_{if}(t, \Delta\omega) = \frac{1}{4\hbar^2} |\langle \varphi_f | e\mathbf{r}\mathbf{E}_0 | \varphi_i \rangle|^2 F(\Delta\omega, t) \quad (5.22)$$

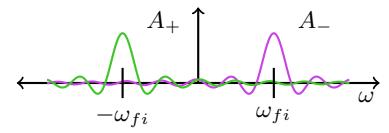


Figura 5.1: A_- y A_+ pueden considerarse no solapantes si $\Delta\omega \ll 2\omega_{fi}$. Vemos que las únicas frecuencias con probabilidad no despreciable de absorción son aquellas con $\omega \simeq \omega_{fi}$.

¹ Se puede expresar de manera alternativa como $\hbar\omega_{fi}t \gg 2\pi\hbar$, es decir

$$\Delta E \Delta t \gg \hbar$$

Esto es sólo una regla memotécnica, no un principio de incertidumbre.

² Estamos suponiendo que la función de ondas sólo varía un poco debido a la perturbación.

³ La suposición es equivalente a decir que el tamaño del sistema es mucho menor que la longitud de onda.

Para una frecuencia visible, como el color amarillo, esto supone que el sistema es mucho menor de 600 nm. Siendo que el tamaño atómico es del orden del Angstrom, es una buena aproximación.

⁴ En concreto, la razón entre a_0 y $\frac{\hbar}{2mc}$ es del orden de 270.

donde $F(\Delta\omega, t)$ engloba los términos derivados del $\cos(\omega t)$. Si definimos como perturbaciones aceptables aquellas que son un orden de magnitud menor que la energía típica (0.1 eV) encontramos que el campo eléctrico ha de ser menor de $1 \times 10^8 \text{ V m}^{-1}$. Estos valores se alcanzan sólo en situaciones extremas como la superficie solar, por lo que la aproximación es buena.

5.2.1 Emisión espontánea

Consideremos un campo electromagnético no monocromático con un vector de Pointing

$$|\langle \mathbf{S} \rangle| = \frac{\varepsilon_0 c}{2} E_0^2 = I(\omega) \quad (5.23)$$

donde $\mathbf{E}_0 = E_0 \hat{n}$ y $[I] = \text{J m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. La probabilidad de transición vendrá dada por

$$P_{if} = \frac{e^2}{2\varepsilon_0 c \hbar^2} |\langle \varphi_f | \mathbf{r} \hat{n} | \varphi_i \rangle|^2 \int_0^\infty d\omega I(\omega) F(\omega_{fi} - \omega, t) \quad (5.24)$$

⁵ En primer lugar, integramos en \mathbb{R} en lugar de en \mathbb{R}^+ . Para resolverla, sustituimos

$$\begin{cases} x &= \frac{1}{2}(\omega_{fi} - \omega)t \\ dx &= -d\omega \frac{t}{2} \end{cases}$$

y utilizamos que $F = \text{sinc}^2[\frac{t}{2}(\omega_{fi} - \omega)]$ y que $\int_{\mathbb{R}} \frac{\sin^2 x}{x} dx = \pi$.

Notar que como todas las integrales realizadas hasta el momento son invariantes ante un intercambio del estado inicial por el final la probabilidad de absorción es idéntica a la de emisión, $P_{if} = P_{fi}$.

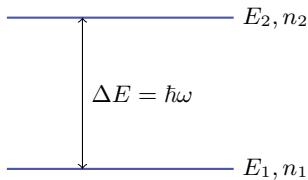


Figura 5.2: Sistema de dos niveles

⁶ Hay que sustituir $n_2/n_1 = \exp(-\beta\hbar\omega)$ y $I = c\rho(\omega) = \frac{1}{\pi^2 c^2} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega}}$

La variación de estas probabilidades será

$$\frac{dP_{if}}{dt} = \lambda_{if} = \frac{4\pi^2 \alpha}{\hbar} |\langle \varphi_f | \mathbf{r} \hat{n} | \varphi_f \rangle|^2 I(\omega_{fi}) = \text{cte.} \quad (5.26)$$

Podemos escribir con esta expresión la variación de electrones en dos niveles (figura 5.2), utilizando $BI(\omega_{fi}) = \lambda_{if}$:

$$\begin{aligned} \frac{dn_2}{dt} &= BI(\omega)n_1 - BI(\omega)n_2 \\ \frac{dn_1}{dt} &= BI(\omega)n_2 - BI(\omega)n_1 \end{aligned} \quad (5.27)$$

Se presupone equilibrio térmico,

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\beta\hbar\omega} \quad (5.28)$$

Pero en el equilibrio ambas derivadas son nulas, por lo que $n_2 = n_1 \neq n_1 e^{-\beta\hbar\omega}$. Por tanto, ha de existir un término de emisión espontánea con coeficiente A :

$$\begin{cases} \frac{dn_2}{dt} &= BI(\omega)n_1 - BI(\omega)n_2 - An_2 \\ \frac{dn_1}{dt} &= BI(\omega)n_2 - BI(\omega)n_1 + An_2 \end{cases} \quad (5.29)$$

En condiciones de equilibrio obtenemos $BI(\omega)n_1 = [A + BI(\omega)]n_2$, despejando⁶ A obtenemos:

$$A = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^2} B \quad (5.30)$$

donde $B \sim |\langle \varphi_f | \mathbf{r} \hat{n} | \varphi_i \rangle|^2$. Hemos obtenido A con un argumento semicásico (equilibrio térmico), sin recurrir a la cuantificación del campo electromagnético.

6

El campo electromagnético

6.1 El oscilador armónico

Comencemos repasando los operadores de creación y destrucción del oscilador armónico. Tenemos un hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}kX^2 \quad (6.1)$$

con $\omega = \sqrt{k/m}$. Los autovalores del hamiltoniano son $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$, con $n \in \mathbb{Z}^+$. A los autoestados (polinomios de Hermite) los denotaremos $\phi_n(x) := |n\rangle$.

Definimos los operadores adimensionales

$$\hat{X} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} X \quad (6.2)$$

$$\hat{P} = \sqrt{\frac{1}{m\hbar\omega}} P \quad (6.3)$$

con conmutador¹ $[\hat{X}, \hat{P}] = i$. Definimos los *operadores de escalera* a y a^\dagger :

$$\begin{aligned} a &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{X} + i\hat{P}) \\ a^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{X} - i\hat{P}) \end{aligned} \leftrightarrow \begin{aligned} \hat{X} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(a^\dagger + a) \\ \hat{P} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(a^\dagger - a) \end{aligned} \quad (6.4)$$

Hay que notar que a, a^\dagger no son hermíticos y por lo tanto no son observables; no son medibles en un laboratorio. Su conmutador es $[a, a^\dagger] = 1$. Decir que $[a, a^\dagger] = 1$ es completamente equivalente a decir $[\hat{X}, \hat{P}] = i$, lo que se suele expresar de manera formal como un teorema.

Teorema 2. *Dados dos operadores en un espacio de Hilbert tales que su conmutador es i , al definir dos operadores a y a^\dagger como en las expresiones de la ecuación (6.4) se garantiza que $[a, a^\dagger] = 1$.*

De forma recíproca, si dados dos operadores a y a^\dagger se verifica que su conmutador es $[a, a^\dagger] = 1$ se tiene que los operadores \hat{X} y \hat{P} definidos como en (6.4) cumplirán $[\hat{X}, \hat{P}] = i$.

Reescribamos el hamiltoniano en función de los nuevos operadores

¹ Recordar que $[X, P] = i\hbar$

adimensionales:

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}kX^2 = \frac{1}{2m}m\hbar\omega\hat{P}^2 + \frac{1}{2}k\frac{\hbar}{m\omega}\hat{X}^2 = \\ &= \frac{1}{2}\hbar\omega(\hat{X}^2 + \hat{P}^2)\end{aligned}\quad (6.5)$$

Notar como ambos operadores son completamente simétricos e indistinguibles. Desarrollando sus definiciones en términos de a y a^\dagger se obtiene:

$$\hat{X}^2 + \hat{P}^2 = a^\dagger a + aa^\dagger \quad (6.6)$$

Notar que no se han sumado ambos términos en $2a \cdot a^\dagger$ porque no commutan. Obtenemos un hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2}\hbar\omega(a^\dagger a + aa^\dagger) = \hbar\omega\left(N + \frac{1}{2}\right) \quad (6.7)$$

donde hemos definido el *operador número* $N = a^\dagger a$ y utilizado las relaciones de commutación de a y a^\dagger . El operador número actúa sobre un $|n\rangle$ como $N|n\rangle = n|n\rangle$.²

Possee como relaciones de commutación con los operadores escalera $[N, a] = -a$ y $[N, a^\dagger] = a^\dagger$, como puede comprobarse fácilmente.

El operador a^\dagger nos permite hallar autoestados superiores del oscilador armónico a partir del fundamental³:

$$Na^\dagger|n\rangle = \dots = (n+1)a^\dagger|n\rangle \quad (6.8)$$

En una dimensión, y **sólo en una dimensión**, se tiene que $a^\dagger|n\rangle \propto |n+1\rangle$, $\forall n$:

$$a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \quad (6.9)$$

donde se ha elegido por convenio un factor de fase nulo⁴. Para a obtenemos un resultado similar:

$$a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \quad (6.10)$$

En particular, $a|n\rangle = 0$.

En la base de los $\{|n\rangle\}$ obtenemos una representación matricial⁵



⁴ Cualquier cosa que no sea nula es síntoma de gilipollez.



⁵ Después de sacar conejos, palomas y cartas de la manga tenemos esto.

simple para N, a y a^\dagger :

$$N = \begin{pmatrix} 0 & & & \\ & 1 & & \\ & & 2 & \\ & & & 3 \\ & & & \ddots \end{pmatrix} \quad (\text{Operador número})$$

$$a = \begin{pmatrix} 0 & & & \\ \sqrt{1} & 0 & & \\ & \sqrt{2} & 0 & \\ & & \sqrt{3} & 0 \\ & & & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \quad (\text{Operador aniquilación})$$

$$a^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & & \\ & 1 & \sqrt{2} & \\ & & 2 & \sqrt{3} \\ & & & 3 \\ & & & \ddots \end{pmatrix} \quad (\text{Operador creación})$$

A los operadores a, a^\dagger se les llama de *creación* y *destrucción* porque crean o destruyen un cuantos de energía $\hbar\omega$ (figura 6.1). En particular, llamamos a estos cuantos de energía *fonones*, que en el caso del oscilador armónico tienen todos frecuencia $\omega = \sqrt{k/m}$.

Más adelante veremos como el campo electromagnético es similar pero con fonones en lugar de fotones. El autoestado $|0\rangle$ representa el vacío (ausencia de fotones), con energía no nula al igual que el oscilador armónico. El autoestado $|n\rangle$ representa un estado con n fotones, y una energía $n\hbar\omega$ sobre la energía del vacío.

6.2 Campo electromagnético clásico

Partimos de las ecuaciones de Maxwell⁶:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{D} &= \rho \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{H} &= \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}\end{aligned}$$

Las ecuaciones homogéneas⁷ son fácilmente interpretables como que \mathbf{B} es el rotacional de un *potencial vector* y \mathbf{E} un gradiente:

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (6.11)$$

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad (6.12)$$

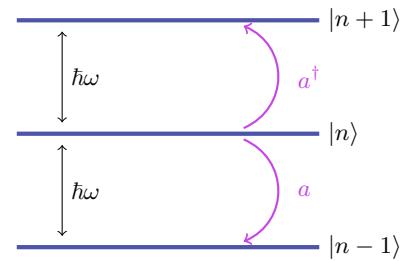


Figura 6.1: Efecto de los operadores creación y destrucción



⁶

El electromagnetismo se caracteriza por tener ecuaciones feas, feas, feas, feas, feas.

⁷ $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$ y $\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0$

Con estas sustituciones podemos reducir las ecuaciones de Maxwell; en el vacío tenemos

$$\nabla^2 \phi + \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \mathbf{A}) = \frac{-\rho}{\epsilon_0} \quad (6.13)$$

y por otra parte ⁸

$$\begin{aligned} \nabla^2 \mathbf{A} &= \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} - \nabla \left(\nabla \mathbf{A} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \phi}{\partial t} \right) = \\ &= -\mu_0 \mathbf{J} \end{aligned} \quad (6.14)$$

Notar que $\nabla^2 \mathbf{A}$ indica tres ecuaciones escalares, no una. La ventaja de este cambio es que ahora están desacopladas.

Podemos sustituir

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &\rightarrow \mathbf{A} + \nabla \Lambda \\ \phi &\rightarrow \phi - \frac{\partial \Lambda}{\partial t} \end{aligned} \quad (6.15)$$

y obtenemos los mismos resultados independientemente de la $\Lambda(\mathbf{r}, t)$
⁹, a este tipo de transformaciones se les denomina *transformaciones de gauge*. En particular, para simplificar la ecuación (6.14), es interesante escoger el denominado *gauge de Lorentz*:

$$-\left(\nabla \mathbf{A} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \phi}{\partial t} \right) = \nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} \quad (6.16)$$

con el que las ecuaciones de Maxwell resultan¹⁰

$$\begin{aligned} \nabla^2 \phi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} &= \frac{-\rho}{\epsilon_0} \\ \nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} &= -\mu_0 \mathbf{J} \end{aligned} \quad (6.17)$$

de forma que \mathbf{A} se desacopla. La principal ventaja es que es el mismo para todos los sistemas de referencia. Las fuerzas no cambian bajo estas transformaciones, ya que dependen de \mathbf{B} y \mathbf{E} , que son invariantes ante estos cambios. Otra elección es el *gauge de Coulomb*
¹¹, en que el potencial se propaga de forma instantánea; si $\phi = \phi(t)$ se tiene que $V \neq V(t)$. Notar que \mathbf{B} , \mathbf{E} siguen siendo funciones dependientes del tiempo. Viene de imponer $\nabla \mathbf{A} = 0$, con lo que las ecuaciones quedan

$$\begin{aligned} \nabla^2 \phi &= \frac{-\rho}{\epsilon_0} \\ \nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} &= -\mu_0 \mathbf{J} + \frac{1}{c^2} \nabla \frac{\partial \phi}{\partial t} \end{aligned} \quad (6.18)$$

El teorema de Helmholtz¹² ¹³ establece en una de sus formas que \mathbf{J} se puede descomponer en una componente transversal \mathbf{J}_\perp y otra longitudinal \mathbf{J}_\parallel , que verifican $\nabla \times \mathbf{J}_\parallel = \mathbf{0}$ y $\nabla \cdot \mathbf{J} = 0$.

Con ello y la ecuación de continuidad $\nabla \cdot \mathbf{J} + \frac{\partial}{\partial t} \rho = 0$ podemos reescribir las ecuaciones (6.18) como¹⁴ :

$$\begin{aligned} \nabla^2 \phi &= \frac{-\rho}{\epsilon_0} \\ \nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} &= -\mu_0 \mathbf{J}_\perp \end{aligned} \quad (6.19)$$



Es un ladrillo, naturalmente, como todas las ecuaciones. Pero hay ladrillos bien puestos, véase la fachada de La Seo.

8



Infinitas funciones de este estilo, salvo la función de Dirichlet o alguna parida así.

9

Habéis estado usando el gauge de Coulomb toda la vida. Os hemos estado engañando, pero pasa como con los Reyes Magos; mientras dura el engaño se lo pasan muy bien el que engaña y el engañado.

11



¹² Wikipedia dixit: *Helmholtz's theorem* [...] states that any sufficiently smooth, rapidly decaying vector field in three dimensions can be resolved into the sum of an irrotational (curl-free) vector field and a solenoidal (divergence-free) vector field.

13



Este teorema se llama de nosequién y dice esto

¹⁴ Utilizamos $\frac{1}{c^2} \nabla \frac{\partial \phi}{\partial t} = \mu_0 \mathbf{J}_\parallel$, obtenido de la ecuación de continuidad y de $\nabla^2 \phi = \frac{-\rho}{\epsilon_0}$.

Vemos que sólo nos importa la componente \mathbf{J}_\perp , por ello al gauge de Coulomb a veces se le denota el *gauge transversal*. Si $\rho = |\mathbf{J}| = 0$ (caso libre) nos queda

$$\begin{aligned}\nabla^2 \phi &= 0 \\ \nabla^2 \mathbf{A} &= \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2}\end{aligned}\tag{6.20}$$

6.3 Campo electromagnético en el vacío

Describamos el campo electromagnético de una región del vacío, donde $\rho = 0$ y $\mathbf{J} = 0$.¹⁵ Utilizaremos el gauge de Coulomb para ello.

Consideremos un campo tal que $\phi = 0$ y $\nabla^2 \mathbf{A} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2}$. La solución es una superposición de ondas planas, expresables como

$$\mathbf{A}_\lambda e^{-i\omega_\lambda t} = L^{-3/2} \mathbf{\Pi}_\lambda e^{i\mathbf{k}_\lambda \mathbf{r}} e^{-i\omega_\lambda t}\tag{6.21}$$

donde $\mathbf{\Pi}$ es el vector de polarización y $\omega_\lambda = |\mathbf{k}_\lambda|c$, con condiciones de normalización $\iiint dV |\mathbf{A}_\lambda|^2 = 1$.

Utilizando que en el gauge de Coulomb $\nabla \mathbf{A} = 0$ y omitiendo por simplicidad los subíndices λ , se tiene para \hat{x}

$$\frac{\partial A_x}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} (\Pi_x e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}) = \Pi_x (ik_x) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}\tag{6.22}$$

El cálculo para \hat{y}, \hat{z} es análogo; sumando las tres derivadas parciales (operador divergencia) se tiene

$$\nabla \mathbf{A} = i(\Pi_x k_x + \Pi_y k_y + \Pi_z k_z) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = 0 \rightarrow \mathbf{\Pi} \perp \mathbf{k}\tag{6.23}$$

La solución general para \mathbf{A} es

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\lambda} (q_{\lambda} \mathbf{A}_{\lambda} e^{-i\omega_{\lambda} t} + q_{\lambda}^* \mathbf{A}_{\lambda}^* e^{i\omega_{\lambda} t}) \in \mathbb{R}\tag{6.24}$$

Es un número real, por lo que \mathbf{E} y \mathbf{B} también lo son. En particular, para \mathbf{E} se tiene

$$\mathbf{E} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = \frac{-i}{c} \sum_{\lambda} \omega_{\lambda} (q_{\lambda} \mathbf{A}_{\lambda} e^{-i\omega_{\lambda} t} - q_{\lambda}^* \mathbf{A}_{\lambda}^* e^{i\omega_{\lambda} t}) \in \mathbb{R}\tag{6.25}$$

\mathbf{B} se obtiene fácilmente como $\nabla \times \mathbf{A}$.

6.3.1 Energía

La energía del sistema es (en CGS):

$$E = \frac{1}{8\pi} \iiint_{L^3} dV (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2)\tag{6.26}$$

Calculemos los términos. Podemos expresar \mathbf{E}^2 como

$$\mathbf{E}^2 = \frac{1}{c^2} \left(\sum_{\lambda} \dots \right) \left(\sum_{\lambda'} \dots \right)\tag{6.27}$$

Comenzamos por los términos directos, en los que $\lambda = \lambda'$.

$$\frac{-\omega}{c^2} (q^2 \mathbf{A} \mathbf{A} e^{-2i\omega t} + q^{*2} \mathbf{A}^* \mathbf{A}^* e^{2i\omega t} - q q^* \mathbf{A} \mathbf{A}^* - q^* q \mathbf{A}^* \mathbf{A})\tag{6.28}$$

¹⁵ Evidentemente, fuera de esta región de frontera ρ o $|\mathbf{J}|$ no son nulas, ya que sino no habría campo alguno.

Recordando que $\mathbf{A} = L^{-3/2}\Pi e^{i\mathbf{kr}}$ vemos que $\mathbf{AA}^* = L^{-3} \underbrace{|\Pi|^2}_{=1} = \mathbf{A}^*\mathbf{A}$, y que $\mathbf{AA} = L^{-3}|\mathbf{P}|^2 e^{2i\mathbf{kr}}$. La integral de \mathbf{AA} quedará como

$$\iiint_{L^3} dV \mathbf{AA} = \int_0^L dx e^{2ik_x x} \int_0^L dy e^{2ik_x y} \int_0^L dz e^{2ik_x z} \quad (6.29)$$

¹⁶ En cada integral se obtiene $\frac{1}{2ik_x} \exp(i2k_x x)|_0^L$, pero las condiciones de contorno periódicas anulan estos términos (valen lo mismo en 0 y en L).

donde los términos son nulos por las condiciones de contorno¹⁶.

Para los términos cruzados $\lambda \neq \lambda'$ se obtiene

$$\begin{aligned} -\frac{\omega\omega'}{c} & \left[qq' \mathbf{AA}' e^{-i(\omega+\omega')t} + q^* q'^* \mathbf{A}^* \mathbf{A}'^* e^{i(\omega+\omega')t} - \right. \\ & \left. - qq'^* \mathbf{AA}^* e^{-i(\omega-\omega')t} - q^* q' \mathbf{A}^* \mathbf{A}' e^{i(\omega-\omega')t} \right] \end{aligned} \quad (6.30)$$

Por las mismas razones que antes, las integrales $\iiint \mathbf{AA}$ se cancelan.

Las integrales finales quedan

$$\iiint_{L^3} \frac{1}{8\pi} \mathbf{E}^2 dV = \iiint_{L^3} \frac{1}{8\pi} \mathbf{B}^2 dV = \frac{\omega^2}{c^2} (q^* q + q^*) \quad (6.31)$$

y obtenemos que la energía es

$$E = \frac{1}{4\pi c^2} \sum_{\lambda} \omega_{\lambda}^2 q_{\lambda}^* q_{\lambda} \quad (6.32)$$

Definimos las nuevas variables “posición” y “momento”, por analogía¹⁷:

$$Q_{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{4\pi c^2}} (q_{\lambda}^* + q_{\lambda}) \quad (6.33)$$

$$P_{\lambda} = \frac{i\omega_{\lambda}}{\sqrt{4\pi c^2}} (q_{\lambda}^* - q_{\lambda}) \quad (6.34)$$

Obtenemos un hamiltoniano similar al de un oscilador armónico:

$$\mathcal{H} = \sum_{\lambda} \frac{1}{2} (P_{\lambda}^2 + \omega_{\lambda}^2 Q_{\lambda}^2) \quad (6.35)$$

6.3.2 Cuantificación

Vemos en (6.35) que el campo electromagnético se puede modelar como un conjunto de osciladores armónicos independientes. La energía es simplemente la suma de las energías de cada “oscilador” (figura 6.2):

$$E = \sum_{\lambda} \left(n_{\lambda} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_{\lambda} \quad (6.36)$$

con autoestados $|n_{\lambda 1}\rangle \otimes |n_{\lambda 2}\rangle \otimes \dots$ que dan cuenta de los *números de ocupación* o número de fotones de cada λ_i .¹⁸

Definimos los operadores de creación y destrucción:

$$a_{\lambda}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{\lambda}}} (\omega_{\lambda} Q_{\lambda} - iP_{\lambda}) = \sqrt{\frac{\omega_{\lambda}}{2\pi\hbar c^2}} q_{\lambda}^* \quad (6.37)$$

$$a_{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{\lambda}}} (\omega_{\lambda} Q_{\lambda} + iP_{\lambda}) = \sqrt{\frac{\omega_{\lambda}}{2\pi\hbar c^2}} q_{\lambda} \quad (6.38)$$

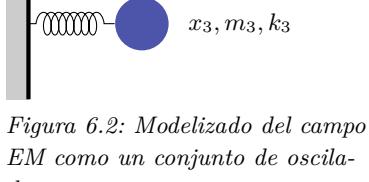


Figura 6.2: Modelizado del campo EM como un conjunto de osciladores

¹⁸ Se suelen escribir como

$$|n_{\lambda 1}, n_{\lambda 2}, n_{\lambda 3}, \dots\rangle$$

Es inmediato que $[a^\dagger, a] = 1$. Además, $[a_\lambda, a_{\lambda'}^\dagger] = 0$ al actuar en espacios distintos.

El efecto de los operadores de creación y destrucción es idéntico al del caso del oscilador armónico:

$$a_\lambda^\dagger |\cdots, n_\lambda, \cdots\rangle = \sqrt{n_\lambda + 1} |\cdots, n_\lambda + 1, \cdots\rangle \quad (6.39)$$

$$a_\lambda |\cdots, n_\lambda, \cdots\rangle = \sqrt{n_\lambda} |\cdots, n_\lambda - 1, \cdots\rangle \quad (6.40)$$

Hay que recordar que hay que extender los operadores con la identidad. Por ejemplo,

$$a_3 := \mathbb{I} \otimes \mathbb{I} \otimes a_3 \otimes \mathbb{I} \otimes \cdots$$

De igual forma, podemos definir el operador número N como $N_\lambda = a_\lambda^\dagger a_\lambda$, obteniendo

$$\mathcal{H} = \sum_\lambda \hbar \omega_\lambda \left(N_\lambda + \frac{1}{2} \right) \quad (6.41)$$

El inconveniente de esta formulación es que la energía del vacío, $\langle 0 | \mathcal{H} | 0 \rangle$, es infinita¹⁹. Resolvemos este problema con la siguiente renormalización:

$$\mathcal{H} = \sum_\lambda \hbar \omega N_\lambda \quad (6.42)$$

de forma que $\langle 0 | \mathcal{H} | 0 \rangle = 0$.

¹⁹ Esto es debido a que los kets tienen infinitos elementos, y el sumatorio corre sobre infinitos términos.

6.4 Interacción del campo EM con la materia

Consideramos el campo EM creado por cargas al moverse, y como influye en su movimiento; el sistema típico a estudio es el átomo.

Utilizamos como sistema de referencia inercial el núcleo, por su escaso movimiento, y escribimos el hamiltoniano²⁰ del sistema:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p}_i - \frac{e_i}{c} \mathbf{A}_\perp(\mathbf{r}_i) \right)^2 + \sum_{i < j} \frac{e_i e_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \mathcal{H}_{\text{EM}}(\mathbf{A}_\perp) \quad (6.43)$$

Notar que no es un hamiltoniano de partículas independientes.

Si consideramos una sola carga y las ecuaciones de Hamilton²¹ obtenemos la fuerza de Lorentz. El desarrollo concreto puede consultarse en *Mecanique quantique*, de Claude Cohen-Tannoudji.

Consideremos un átomo, en el que $e_i = -e$ y $m_i = m$, con la masa del núcleo aproximable a infinita. El hamiltoniano (6.43) queda como

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V + \\ & + \frac{e}{2mc} \sum_{i=1}^N [\mathbf{p}_i \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) + \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) \mathbf{p}_i] + \frac{e^2}{2mc^2} \sum_{i=1}^N \mathbf{A}^2(\mathbf{r}_i, t) + \\ & + \mathcal{H}_{\text{EM}} \end{aligned} \quad (6.44)$$

Por lo que tenemos $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{at.}} + \mathcal{H}_{\text{int}} + \mathcal{H}_{\text{EM}}$. Definimos $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_{\text{at.}} + \mathcal{H}_{\text{EM}}$, de forma que $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{int}}(t)$. Notar que falta el término de interacción con el espín²².

²⁰ Es un hamiltoniano propuesto por Fermi, en sistema CGS y con el gauge de Coulomb. En *Mecanique quantique*, de Claude Cohen-Tannoudji, hay una explicación exhaustiva de la elección.

²¹

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{p}} &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}} \\ \dot{\mathbf{q}} &= \frac{-\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}} \end{aligned}$$

²² Sería un término extra de la forma $\sum_i -\boldsymbol{\mu}_i (\boldsymbol{\Pi} \times \mathbf{A})$

No es necesario incluirlo ya que cortaremos la aproximación en primer orden (dipolo eléctrico) y ahí no entra el término de espín.

6.4.1 Aproximación perturbativa de la emisión espontánea

La probabilidad de que en el átomo se produzca una emisión espontánea de un fotón viene dada por

$$P_{if}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \langle \phi_f | \mathcal{H}_{\text{int}}(\tau) | \phi_i \rangle e^{i\omega_f \tau} d\tau \right|^2 \quad (6.45)$$

Caracterizamos al estado inicial ϕ_i como $|I\rangle$ y al final ϕ_f como $|F\rangle$ para aliviar la notación. En función de sus valores, tenemos distintos fenómenos físicos:

- Si $|I\rangle = |1_\lambda\rangle$ y $|F\rangle = |0_\lambda\rangle$, se ha absorbido un fotón.
- Si en cambio $|F\rangle = |1_\lambda\rangle$ y $|I\rangle = |0_\lambda\rangle$, estamos ante la emisión espontánea de un fotón por el átomo.
- Para $|I\rangle = |1_\lambda\rangle$, si se tiene emisión inducida por el fotón 1_λ se obtendrá $|F\rangle = |2_\lambda\rangle$ (se excita un fotón de idéntica longitud de onda) o $|F\rangle = |1_\lambda, 1_{\lambda'}\rangle$ (el fotón excitado es de distinta λ).

Para calcular la integral (6.44) necesitamos ver si \mathbf{A} y \mathbf{p} commutantan:

$$\begin{aligned} (\mathbf{p}\mathbf{A})\phi &= -i\hbar\nabla(\mathbf{A}\phi) = \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial x} A_x \phi + \frac{\partial}{\partial y} A_y \phi + \frac{\partial}{\partial z} A_z \phi \right) = \\ &= -i\hbar[(\nabla\mathbf{A})\phi + \mathbf{A}\nabla\phi] = \\ &= (\mathbf{A}\mathbf{p})\phi \end{aligned} \quad (6.46)$$

De donde vemos que el término $\mathbf{p}\mathbf{A} + \mathbf{A}\mathbf{p}$ de (6.44) es simplemente $2\mathbf{A}\mathbf{p}$. Utilizando la ecuación (6.24) para \mathbf{A} vemos que el primer sumando de \mathcal{H}_{int} puede escribirse como

$$\begin{aligned} \frac{e}{2mc} \sum_i [\mathbf{p}_i \mathbf{A} + \mathbf{A} \mathbf{p}_i] &= 2 \cdot \frac{e}{2mc} \sum_i \sum_{\lambda} \left[\langle F | \mathbf{A}_{\lambda'} \mathbf{p}_i e^{-i\omega'_{\lambda} t} | I \rangle \langle n_{\lambda} = 1 | q'_{\lambda} | 0 \rangle + \right. \\ &\quad \left. + \langle F | \mathbf{A}_{\lambda'}^* \mathbf{p}_i e^{i\omega'_{\lambda} t} | I \rangle \langle n_{\lambda} = 1 | q'_{\lambda}^\dagger | 0 \rangle \right] = \dots \end{aligned} \quad (6.47)$$

donde estamos suponiendo situación de emisión espontánea. El término $\langle n_{\lambda} = 1 | q'_{\lambda} | 0 \rangle$ se anula, ya que se aplica el operador destrucción al vacío, $|0\rangle$. El segundo término se puede reescribir en función del operador creación utilizando que $q'_{\lambda'} |0\rangle = \left(\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\lambda'}}\right)^2 \cdot 1 |n_{\lambda'} = 1\rangle$. De esta forma, nos quedan términos $|n_{\lambda} = 1\rangle n_{\lambda'} = 1 = \delta_{\lambda, \lambda'}$, que eliminan todos los λ' del sumatorio excepto λ :

$$\dots = \sum_i \frac{e}{mc} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\lambda}}} \langle F | \mathbf{A}_{\lambda'}^* \mathbf{p}_i | I \rangle e^{i\omega'_{\lambda} t} \quad (6.48)$$

Para el otro término de \mathcal{H}_{int} , que depende de \mathbf{A}^2 , tenemos un doble sumatorio (uno por cada \mathbf{A}). No obstante, vemos que es nulo al aparecer varios braket $\langle I | F \rangle = \langle 1_\lambda | 0 \rangle$:

- Los elementos $q_{\lambda'} q_{\lambda''} |0\rangle$ son nulos al aplicarse el operador destrucción al vacío.
- Para los términos creación-destrucción se tiene

$$\langle 1_{\lambda} | q_{\lambda'} q_{\lambda''}^{\dagger} | 0 \rangle \sim \langle 1_{\lambda} | 1_{\lambda'} 1_{\lambda''} \rangle = 0 \quad (6.49)$$

que se anula porque los osciladores son independientes.

- El término $\langle 1_{\lambda} | q_{\lambda'} q_{\lambda''}^{\dagger} | 0 \rangle \sim \langle 1_{\lambda'} | q_{\lambda'} | 1_{\lambda''} \rangle$ puede actuar sobre una coordenada no vacía ($\langle 1_{\lambda} | 0 \rangle = 0$) o sobre una coordenada vacía, en cuyo caso resulta nulo al estar aplicándose q a $|0\rangle$.

Con todo lo visto, la probabilidad (6.45) de emisión espontánea queda

$$P_{if} = \frac{1}{\hbar^2 m^2 c^2} \left(\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\lambda}} \right) |\langle F | \sum \mathbf{A}_{\lambda}^*(\mathbf{r}_i) \mathbf{p}_i | I \rangle|^2 |F(\omega_{fi} + \omega_{\lambda}, t)|^2 \quad (6.50)$$

donde

$$F(\omega_{fi} + \omega_{\lambda}, t) = \int_0^t e^{i(\omega_{fi} + \omega_{\lambda})t'} = \left[\frac{\sin[(\omega_{fi} + \omega_{\lambda})\frac{t}{2}]}{\frac{1}{2}(\omega_{fi} + \omega_{\lambda})} \right]^2 \quad (6.51)$$

F tiene un límite asintótico en $t \rightarrow \infty$ dado por $\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \alpha t}{\alpha^2} = \pi t \cdot \delta(\alpha)$. Sustituyendo este resultado y diviendo entre t la ecuación (6.50) hallamos la probabilidad de transición por unidad de tiempo Λ_{fi} :

$$\Lambda_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{fi}|^2 \delta(E_{fi} + E_{\lambda}) \quad (6.52)$$

con dimensiones de inversa de tiempo²³. Notar que la delta de Dirac refleja un resultado ya conocido, que la energía del fotón tiene que coincidir con la ΔE entre niveles para que se efectúe una transición.

El fotón tiene un momento \mathbf{k}_{λ} dentro de un continuo; la probabilidad de encontrar uno con un momento exacto es nula. Queremos calcular sumas del estilo $\sum_f \Lambda_{if}$ para ver la probabilidad de transición total de un nivel dado, para ello recurrimos a calcular la *densidad de estados*, transformándose la suma en una integral. Se utilizan condiciones de contorno periódicas en el borde de cada cubo del k -espacio ($e^{ik_x 0} = e^{ik_x L} = 1$), de forma que

$$k_{x_i} = n_{x_i} \frac{2\pi}{L}; \quad n_{x_i} \in \{\pm 1, \pm 2, \dots\} \quad (6.53)$$

donde $x_i \in \{x, y, z\}$. De esta forma, quedan definidos sucesivos nodos cúbicos separados $\frac{2\pi}{L}$ en los ejes, correspondiendo cada nodo a una \mathbf{k} (figura 6.3).

Un diferencial de volumen del k -espacio corresponderá a $\frac{k^2}{(2\pi/L)^3} dk d\Omega$ nodos \mathbf{k} ²⁴; relacionando $|\mathbf{k}|$ con la energía se tiene

$$E = \hbar c k = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \frac{E^2}{(\hbar c)^3} dE d\Omega \quad (6.54)$$

Calculamos la densidad de estados como $\rho(E) = E/dE$:

$$\rho(E_{\lambda}) = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \frac{E^2}{(\hbar c)^3} d\Omega \quad (6.55)$$

²³ $[\delta(E_{fi} + E_{\lambda})] = E^{-1}$. Puede verse en ejemplos como $\int_{\mathbb{R}} \delta(x) dx = 1$

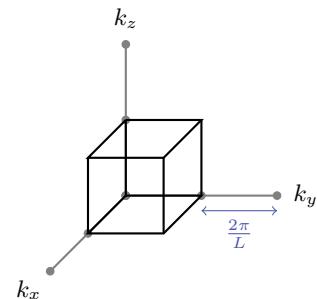


Figura 6.3: *k*-espacio de integración. Se muestra un nodo cúbico correspondiente a una \mathbf{k} .

²⁴ Se ha efectuado un cambio a coordenadas polares; $k^2 dk d\Omega$ es equivalente al típico $dV = r^2 dr \sin \theta d\theta$.

Ahora, ya estamos en condiciones de calcular la suma:

$$\begin{aligned}\sum_f \Lambda_{if} &= \int_* dE_\lambda \frac{2\pi}{\hbar} |\mathcal{H}_{fi}|^2 \delta(E_{fi} + E_\lambda) \rho(E_\lambda) = \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |\mathcal{H}_{fi}|^2 \rho(E_\lambda)\end{aligned}\quad (6.56)$$

Donde $\rho(E_\lambda) = \rho(E_{fi})$. La región de integración abarca el rango de la instrumentación utilizada, por ejemplo de 300 nm a 600 nm y un ángulo sólido correspondiente a media esfera.

6.4.2 Aproximación dipolar eléctrica

Seguimos considerando emisión espontánea

Para poder aplicar esta aproximación se ha de cumplir que $\lambda = \frac{2\pi}{k_\lambda}$ sea muy inferior al tamaño del átomo, verificándose en tal caso que en sus vecindades $e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \simeq 1$.

Veamos el valor de la contribución $\langle F; n_\lambda = 1 | -\boldsymbol{\mu}_s (\nabla \times \mathbf{A}) | I \rangle$ del espín al hamiltoniano, antes despreciado:

$$\nabla \times \mathbf{A} = i \sum_\lambda \mathbf{k}_\lambda \times (q_\lambda \mathbf{A}_\lambda e^{-i\omega_\lambda t} + q_\lambda^\dagger \mathbf{A}_\lambda^* e^{i\omega_\lambda t}) \quad (6.57)$$

El primer término del producto vectorial aplicado en el elemento de matriz del espín será del estilo $q|I\rangle = q|0\rangle$, siendo por tanto nulo. El segundo nos dará un braket $\langle n_\lambda | n_{\lambda'} \rangle \sim \delta_{\lambda,\lambda'}$, eliminando todos los términos del sumatorio salvo uno. Obtenemos:

$$\langle F | -\boldsymbol{\mu}_s e^{i\mathbf{k}_\lambda \mathbf{r}_i} (\mathbf{i} \mathbf{k}_\lambda \times \boldsymbol{\Pi}_\lambda) e^{i\omega_\lambda t} | I \rangle \quad (6.58)$$

Expresando el momento magnético en función del espín²⁵ obtenemos

$$\langle F | \sum_i \mathbf{S}_i (\mathbf{k}_\lambda \times \boldsymbol{\Pi}_\lambda) \underbrace{e^{-i\mathbf{k}_\lambda \mathbf{r}_i}}_{\simeq 1} | I \rangle \quad (6.59)$$

Se puede comparar con el elemento del dipolo eléctrico y ver que es claramente inferior:

$$\frac{\langle F | \boldsymbol{\Pi}_\lambda \mathbf{p}_i | I \rangle}{\langle F | \mathbf{s}_i (\mathbf{k}_\lambda \times \boldsymbol{\Pi}_\lambda) | I \rangle} = \frac{mv \frac{R}{R}}{\frac{\hbar}{2} \frac{1}{\lambda}} \sim \frac{\hbar \frac{1}{R}}{\hbar \frac{1}{\lambda}} \sim \frac{\lambda}{R} \gg 1 \quad (6.60)$$

Por tanto utilizaremos el hamiltoniano

$$\mathcal{H}_{at.} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (6.61)$$

Calculamos el conmutador de x_i con $\mathcal{H}_{at.}$:

$$\begin{aligned}[x_i, \mathcal{H}_{at.}] &= \frac{1}{2m} [x_i, p_i^2] = \frac{1}{2m} [x_i, p_{ix}^2] = \\ &= \frac{1}{2m} ([x_i, p_{ix}] p_{ix} + p_{ix} [x_i, p_{ix}]) = \frac{2i\hbar p_{ix}}{2m}\end{aligned}\quad (6.62)$$

donde se ha utilizado que $[x_i, p_{ix}] = i\hbar$. Obtenemos:

$$[\mathbf{r}_i, \mathcal{H}_{at.}] = i\hbar \frac{\mathbf{p}_i}{m} \quad (6.63)$$

y por lo tanto $\mathbf{p}_i = \frac{im}{\hbar} [\mathcal{H}_{\text{at.}}, \mathbf{r}_i]$. Introduciendo esto en el elemento de matriz, obtenemos la probabilidad de emisión espontánea de un fotón, que está notablemente simplificada respecto a (6.50):

$$\Lambda_{if} = \frac{e^2}{2\pi\hbar} \underbrace{\frac{E_\lambda^2}{(\hbar c)^3} E_\lambda}_{k^3} |\langle F | \boldsymbol{\Pi}_\lambda \sum_i \mathbf{r}_i | I \rangle|^2 d\Omega \quad (6.64)$$

Es inmediato ver que $\langle F | \boldsymbol{\Pi} \mathbf{R} | I \rangle = \boldsymbol{\Pi} \langle F | \mathbf{R} | I \rangle$, donde $\mathbf{R}_i = \sum_i \mathbf{r}_i$. Con esto, obtenemos

$$\Lambda_{if} = \frac{e^2}{2\pi\hbar} k^3 |\langle F | \mathbf{R} | I \rangle \cdot \boldsymbol{\Pi}|^2 d\Omega \quad (6.65)$$

Los fotones emitidos tienen una polarización $\boldsymbol{\Pi}$ en un diferencial de ángulo sólido $d\Omega$. Como el elemento de matriz puede ser complejo, se puede definir como

$$\langle F | \mathbf{R} | I \rangle = \mathbf{R}' + i\mathbf{R}'' \quad (6.66)$$

con $\mathbf{R}', \mathbf{R}'' \in \mathbb{R}^3$. Podemos pintar estos dos vectores en un triángulo (figura 6.4).

El ángulo que forma \mathbf{R}' con una polarización $\boldsymbol{\Pi}_i$ será del estilo $\mathbf{R}' \cdot \boldsymbol{\Pi}_i = \cos(\theta'_i) |\mathbf{R}'|$, de forma que obtenemos para las dos polarizaciones ortogonales posibles

$$\cos(\theta'_1) = \sin(\theta') \cos(\varphi') \quad (6.67)$$

$$\cos(\theta'_2) = \sin(\theta') \sin(\varphi') \quad (6.68)$$

Para \mathbf{R}'' obtenemos lo mismo pero con dos tildes ' en lugar de una. Supuesta polarización en $\boldsymbol{\Pi}_1$,

$$\Lambda_{if} = \frac{e^2}{2\pi\hbar} k^3 (|\mathbf{R}'|^2 \cos^2 \theta'_1 + |\mathbf{R}''|^2 \cos^2 \theta''_1) d\Omega \quad (6.69)$$

Suponiendo que no estamos interesados en medir la polarización, sólo tenemos que sumar ambas intensidades. Hay una suma de cosenos, que resolvemos mediante identidades trigonométricas²⁶:

$$\Lambda_{if} = \frac{e^2}{2\pi\hbar} (|\mathbf{R}'|^2 \sin^2 \theta' + |\mathbf{R}''|^2 \sin^2 \theta'') d\Omega \quad (6.70)$$

6.4.3 Vida media

El siguiente paso es integrar Λ_{if} a todo el espacio; ponemos un detector que ocupe todo el ángulo sólido. Utilizamos que

$$\int_{4\pi} d\Omega \sin^2 \theta \sin \theta d\Omega = \frac{8\pi}{3} \quad (6.71)$$

y obtenemos ($\mathbf{R} = \hat{z}$):

$$\Lambda_{if} (\text{CGS}) = \frac{4e^2}{3\hbar} k^3 |\langle F | \mathbf{R} | I \rangle|^2$$

(6.72)

A partir de ahora se omitirán los subíndices λ , sobreentendiéndose.

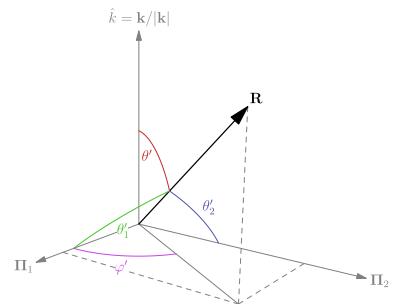


Figura 6.4: Triángulo de la parte real del elemento de matriz del campo EM. El elemento imaginario es similar; ponemos dos tildes a sus coordenadas para identificarlas en lugar de una sola.

²⁶ Sumando la ecuación (6.67) al cuadrado con la ecuación (6.68) al cuadrado obtenemos

$$\cos^2 \theta'_1 + \cos^2 \theta'_2 = \sin^2 \theta'$$

No hay que perder de vista que estamos calculando la probabilidad de caída de un fotón desde un nivel I a un nivel F (figura 6.5). La

27



(golpea la pizarra)

28

Penúltimo esfuerzo
agónico

29



Tierra a los ojos

Y esta mierda de defi-nición, ¿para qué?
Porque damos vueltas como peonzas alrededor de gilipolleces

ecuación está en CGS, en sistema internacional requiere un factor $\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$.

Podemos calcular la variación en la población de I con $dN_i = -\Lambda N_i dt$, obteniendo que

$$N_i(t) = N_i(0)e^{-\Lambda t} \quad (6.73)$$

Obtenemos el parámetro *vida media*, $\tau = 1/\Lambda$, que es tanto medible como calculable, por lo que es comparable²⁷.

6.5 Reglas de selección

Las reglas de selección²⁸ (aquí estudiadas en transiciones dipolares eléctricas) indican bajo qué condiciones el elemento de matriz $\langle F|\mathbf{R}|I\rangle$ se anula.

Tras el estudio de las reglas de recurrencia de los coeficientes de Clebsch-Gordan, puede verse un sistema homogéneo equivalente en los *operadores tensoriales*:

Definición (Operador tensorial). *Se definen*²⁹ los operadores tensoriales bajo \mathbf{J} como $2k + 1$ operadores T_q^k que cumplen las relaciones:

$$[J_z, T_q^k] = \hbar q T_q^k \quad (6.74)$$

$$[J_{\pm}, T_q^k] = \hbar \sqrt{k(k+1) - q(q \pm 1)} T_{q \pm 1}^k \quad (6.75)$$

con $k \in \mathbb{Z}^+$ y $q \in \{-k, \dots, k\}$.

Físicamente se corresponden con los multipolos electromagnéticos. Presentan las siguientes propiedades:

1. De (6.74) deducimos que $\langle \alpha' j' m' | T_q^k | \alpha j m \rangle = 0$ si $m' \neq q + m$.
2. Viendo (6.75) empleamos la notación

$$\langle \alpha' j' m' | [J_{\pm}, T_q^k] | \alpha j m \rangle \rightarrow \langle \alpha' J M | [J_{\pm}, T_{m_2}^{J_2}] | \alpha j_1 m_1 \rangle \quad (6.76)$$

y por definición de operador tensorial (ecuación (6.75))

$$\langle \alpha' J M | [J_{\pm}, T_{m_2}^{J_2}] | \alpha j_1 m_1 \rangle = C_+(j_2 m_2) \langle \alpha J M | T_{m_2+1}^J | \alpha j_1 m_1 \rangle \quad (6.77)$$

Para J_- obtenemos $C_-(J M) \langle \alpha J M - 1 | T_{m_2}^{J_2} | \alpha j_1 m_1 \rangle$ en (6.77). Si en lugar de utilizar la definición desarrollamos el conmutador, se obtiene que $\langle \alpha' J M | [J_{\pm}, T_{m_2}^{J_2}] | \alpha j_1 m_1 \rangle$ es

$$C_-(J M) \langle \alpha J M - 1 | T_{m_2}^{J_2} | \alpha j_1 m_1 \rangle - C_+(j_1 m_1) \langle \alpha J M | T_{m_2}^{J_2} | \alpha j_1 m_1 + 1 \rangle \quad (6.78)$$

Igualando los resultados de (6.77) y (6.78), se obtiene

$$\begin{aligned} C_-(J M) \langle \alpha' J M - 1 | T_{m_2}^{J_2} | \alpha j_1 m_1 \rangle &= \\ &= C_-(j_1 m_1 + 1) \langle \alpha' J M | T_{m_2}^{J_2} | \alpha j_1 m_1 + 1 \rangle + \quad (6.79) \\ &+ C_-(j_2 m_2 + 1) \langle \alpha' J M | T_{m_2+1}^{J_2} | \alpha j_1 m_1 \rangle \end{aligned}$$

Figura 6.5:
haciendo

Si recalculo todo con J_- obtengo un resultado similar con varios cambios de signo:

$$\begin{aligned} C_+(JM) \langle \alpha' JM + 1 | T_{m_2}^{J_2} | \alpha j_1 m_1 \rangle &= \\ &= C_+(j_1 m_1 - 1) \langle \alpha' JM | T_{m_2}^{J_2} | \alpha j_1 m_1 - 1 \rangle + \quad (6.80) \\ &+ C_+(j_2 m_2 - 1) \langle \alpha' JM | T_{m_2-1}^{J_2} | \alpha j_1 m_1 \rangle \end{aligned}$$

Finalmente obtenemos

$$C_-(j_1 m_1) = C_+(j_1 m_1 - 1) \quad (6.81)$$

Obtenemos las mismas relaciones de recurrencia que en los coeficientes de Clebsch-Gordan, ya que $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle$ y $\langle \alpha JM | T_{m_2}^{J_2} | \alpha j_1 m_1 \rangle$ satisfacen el mismo sistema lineal homogéneo.

La primera conclusión que obtenemos es que si un Clebsch-Gordan se anula, el elemento de matriz correspondiente que se anula. $\langle \alpha JM | T_{m_2}^{J_2} | \alpha j_1 m_1 \rangle$ es nulo si $M \neq m_2 + m_1$ o si $J_1 \otimes J_2$ no contiene a J . La segunda condición ($J_1 \otimes J_2$) indica que J tiene que estar entre $j_1 - j_2, \dots, j_1 + j_2$, ya que los coeficientes de Clebsch-Gordan que no cumplen eso son nulos.

Vemos, por analogía con los coeficientes de Clebsch-Gordan, que los grados de libertad no dependen de tercera componentes³⁰. Basta fijar los cocientes entre dos grados de libertad y puedo conocer todos los elementos de matriz gracias a los coeficientes de Clebsch-Gordan. En notación formal³¹,

$$\langle \alpha JM | T_{m_2}^{J_2} | \alpha j_1 m_1 \rangle = \text{cte.} \cdot (\alpha J j_2 \alpha) \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle \quad (6.82)$$

donde cte. $\cdot (\alpha J j_2 \alpha)$ no depende de M, m_1, m_2 . La dependencia en tercera componente está en $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle$.

Esta independencia del prefactor de tercera componente está formalizada en el *teorema de Wigner-Eckart*:

Teorema 3 (Teorema de Wigner-Eckart). *Sea un operador tensorial $T_q^{(k)}$ y dos autoestados j, j' del momento angular, existe una constante $\langle j || T^{(k)} || j' \rangle$ no dependiente de m, m', q tal que para todo m, m' se tiene*

$$\langle jm | T_q^{(k)} | j'm' \rangle = (j'm'kq|jm) \langle j || T^{(k)} || j' \rangle \quad (6.83)$$

donde $(j'm'kq|jm)$ es el coeficiente de Clebsch-Gordan que acopla j' con k para obtener j .

6.5.1 Hidrógeno

Veamos un ejemplo de las reglas de selección en el hidrógeno. Las integrales típicas son de la forma $\langle (nlsm)_f | \mathbf{r} | (nlsm)_i \rangle$, donde los paréntesis indican los números cuánticos iniciales y finales.

$$| \langle (nlsm)_f | \mathbf{r} | (nlsm)_i \rangle |^2 = | \langle f | x | i \rangle |^2 + | \langle f | y | i \rangle |^2 + | \langle f | z | i \rangle |^2 = \dots \quad (6.84)$$

Hay tres integrales. El operador \mathbf{r} se puede poner en coordenadas cartesianas o en coordenadas tensoriales³². En este caso se obtienen las coordenadas tensoriales $r_0^1 = z = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_1^0$ y $r_{\pm 1}^1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(x \pm$

Recordar que C_- y C_+ corresponden a los coeficientes de los operadores escalares; $C_+ = \sqrt{j(j+1) - m(m+1)}$.

³⁰ Ya hay uno por cada j , no quedan grados de libertad que “repartir” para las tercera componentes.

³¹  Integral grande, gorda y peluda. Como una tarántula: peligrosísima.

El otro día salió Lola Herrera, que va a reponer *5 horas con Mario*. Dijo que ahora se habla en el teatro hasta tal punto que ha llegado a bajar el telón, echar la bronca a los espectadores y reanudar la obra. Delibes es un escritor cojonudo, mejor que Camilo José Cela, en mi opinión.

 Huesca es un cantón

³² El operador r_q^1 es un tensor de rango 1 bajo $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$, como puede comprobarse calculando que $[L_z, r_q^1] = \hbar r_q^1$ y que $[L_{\pm}, r_q^1] = \hbar \sqrt{1(1+1) - q(q \pm 1)} r_{q \pm 1}^1$.

³³

Simple como el mecanismo de un sonajero

Se llaman armónicos *esféricos* porque son la serie de Fourier de una f en función de θ y φ en una esfera.
 $F(\theta, \varphi) = \sum_i c_i Y_i$

³⁴ Necesitamos que $m_f = q + m_i$ en todas las integrales, donde $q \in \{\pm 1, 0\}$ es el subíndice del tensor r_q^1 . Pero es imposible satisfacer el sistema $m_f = q + m_i$ para todas las q a la vez, luego en alguna de las q no se cumplirá la igualdad y esa componente será no nula.

³⁵ De manera matemática, corresponde al rango del tensor del elemento de matriz.



En esta vida hay tres tipos de personas: los que descubren cosas nuevas, los que entienden las cosas nuevas que se descubren, y los que ni lo uno ni lo otro.

³⁶ Una función es simétrica si una transposición $r_1 \leftrightarrow r_2$ resulta en la misma función. En cambio, una función es paritaria si el cambio $r \rightarrow -r$ no la modifica. Ambos conceptos son equivalentes para un sistema de dos partículas visto desde el centro de masas.

³⁷ Siendo a el resultado del elemento de matriz, si $\ell_i = \ell_f$ se obtendría $a = -a$ y por lo tanto $a = 0$. Como no queremos que a sea nulo, $\ell_i \neq \ell_f$.

$i y) \propto r Y_1^{\pm 1}$; vemos que prácticamente coinciden con los armónicos esféricos.

Se tienen por lo tanto tres integrales. Se puede demostrar rápidamente ³³ que (6.84) se puede escribir como

$$\begin{aligned} \dots &= |\langle f | r_{+1}^1 | i \rangle|^2 + |\langle f | r_0^1 | i \rangle|^2 + |\langle f | r_{-1}^1 | i \rangle|^2 = \\ &= |\underbrace{\alpha_f J_f m_f}_{fijo} |r_{+1}^1| \underbrace{\alpha_i J_i m_i}_{fijo} \rangle|^2 + |\langle f | r_0^1 | i \rangle|^2 + |\langle f | r_{-1}^1 | i \rangle|^2 \quad (6.85) \end{aligned}$$

Sólo se tiene que hacer una integral (por el teorema de Wigner-Eckart) pero será no nula sólo si $m_f = m_i + 1$. Si la primera integral no es nula, es imposible que las demás no sean nulas;³⁴ deducimos que como mínimo hay una integral no nula pues.

Supongamos que la primera integral es la que no es nula, por ejemplo. El teorema de Wigner-Eckart nos dice que $j_f \subset j_1 \otimes 1 = j_i + 1, j_i, j_i - 1$ donde el 1 proviene del espín del fotón³⁵. Escribo $\langle f | \mathbf{r} | i \rangle$ con el significado de “la que no se anule de todas” y obtengo

$$\langle f | \mathbf{r} | i \rangle = \sum_{(m_\ell \mu)_f, (m_\ell \mu)_i} (\ell m_\ell s \mu | jm)_f^* (\ell m_\ell s \mu | jm)_i \cdot \langle (n \ell m_\ell)_f | \mathbf{r} | (n \ell m_\ell)_i \rangle \langle^{1/2 \mu_f | 1/2 \mu_i} \quad (6.86)$$

donde hemos desacoplado los ket $|f\rangle, |i\rangle$ para obtener reglas de selección sobre el momento angular orbital y no el total. Interesados por el valor de $\langle (n \ell m_\ell)_f | \mathbf{r} | (n \ell m_\ell)_i \rangle$ notamos que \mathbf{r} es tensor de rango uno bajo \mathbf{L} y los paréntesis son vectores propios de \mathbf{L} , de forma que ha de cumplirse $l_f \in l_i \otimes 1 = \{l_i + 1, l_i, l_i - 1\}$ si no se quiere que $\langle f | \mathbf{r} | i \rangle = 0$. *Un dipolo eléctrico o mantiene el momento angular o lo cambia en una unidad.* Si esto no ocurre, la transición dipolar eléctrica no existe.

Si se da este caso, una transición prohibida, es que el término despreciado de dipolo magnético es relevante, u otras simplificaciones que se realizaron no son válidas.

Queda otra regla de selección que no depende del teorema de Wigner-Eckart, relacionada con la paridad³⁶:

$$\begin{aligned} \langle (n \ell m_\ell)_f | \mathbf{r} | (n \ell m_\ell)_i \rangle &= \int_V dv R_{(n \ell)_f}^*(r) \underbrace{Y_{\ell_f}^{m_{\ell_f}}(\Omega)}_{(-1)^{\ell_f}} \times \\ &\times \underbrace{\{r_1^1, r_0^1, r_1^1\}}_{(-1)} \times R_{(n \ell)_i}(r) \underbrace{Y_{\ell_i}^{m_{\ell_i}}(\Omega)}_{(-1)^{\ell_i}} = \quad (6.87) \\ &= - \underbrace{(-1)^{\ell_i} (-1)^{\ell_f}}_{-1} \underbrace{\langle (n \ell m)_f | \mathbf{r} | (n \ell m)_i \rangle}_{\neq 0} \end{aligned}$$

Los brazos bajo los términos indican como cambia su paridad. Notar que $\ell_f \in \{\ell_i - 1, \ell_i, \ell_i + 1\}$ implica que no se puede escoger $\ell_f = \ell_i$ porque si no ya no obtengo el -1 en la ecuación³⁷; obtenemos que en el dipolo eléctrico paridad inicial \neq paridad final. Se dice que *transporta paridad*. Notar que esto solo sirve si la paridad inicial y final están definidas (pares o impares).

En resumen, obtenemos varias reglas de selección para el hidrógeno, que ya eran conocidas por los primeros espectroscopistas con una notación diferente:

Versión moderna	Versión antigua
$j_f \in j_i \otimes 1$	$ \Delta j \in \{0, 1\}$
$\ell_f \in \ell_i \otimes 1$	$ \Delta \ell = 1$
$\ell_i \neq \ell_f$	$0 \not\rightarrow 0$

La versión antigua de las reglas puede ser confusa; hay que utilizar la notación actual.

6.5.2 Aproximaciones superiores

Al suponer que $e^{ikr} \simeq 1$ hallamos la aproximación dipolar eléctrica (ε_1 en la figura 6.6). Para mayores órdenes de aproximación, obtenemos distintos multipolos.

		Rango			
		1	2	3	...
Paridad	(-)	ε_1	μ_2	ε_3	...
	(+)	\downarrow	\nearrow	\downarrow	\nearrow

Figura 6.6: Aproximaciones multipolares en orden de importancia. Las ε_i denotan multipolos eléctricos de rango i y las μ_i multipolos magnéticos, donde $i = 1$ son dipolos, $i = 2$ cuadrupolos, $i = 3$ octupolos, etc.

7

Átomos multielectrónicos

Para estudiar los átomos multielectrónicos ($Z > 2$) se utiliza la aproximación de campo central. Si bien esperamos que los espectros atómicos sean progresivamente más complicados con Z , la periodicidad en las columnas de la tabla periódica lo evita. Tratamos de modelar esto con un *modelo de capas*; el procedimiento es similar al del átomo de helio.

El hamiltoniano será

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^Z -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + W_{\text{fine}}^0 \quad (7.1)$$

con $M_N \gg m_e$ como de costumbre. Se obvia término de estructura fina por ahora. Solucionamos el término r_{ij} como en el helio, con potenciales centrales virtuales.

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{i=1}^Z -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^Z V_z(r_i) - \\ & - \sum_{i=1}^Z V_z(r_i) - \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + W_{\text{fine}}^0 \end{aligned} \quad (7.2)$$

Obtenemos $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + W$, con $\mathcal{H}_0 \gg W$. Veremos que los resultados son útiles cuantitativamente.¹

Los autoestados y autovalores de \mathcal{H}_0 son fáciles de hallar porque $\mathcal{H}_0 = \sum_i h_i$ (son Z electrones independientes); basta con estudiar el hamiltoniano $h = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_z(r)$ de una sola partícula, con autoestados $\varphi_{n\ell m\mu}(\mathbf{r}) = R_{n\ell}(r) Y_l^m(\Omega) |\mu\rangle$ ². Notar que el armónico esférico no influye en potenciales centrales, sólo la parte radial, haciéndolos especialmente cómodos³. Se hallan unos autovalores $E_{n\ell}$ dependientes de $V_z(r)$.

La degeneración de $E_{n\ell}$ será $2(2\ell + 1)$ ⁴. Notar que el potencial no tiene por qué ser coulombiano ni las energías de ese estilo.

Convenio Se utiliza el convenio habitual de física atómica $n_{\min} = \ell + 1$, para tener algo parecido al átomo de hidrógeno. Es útil para algunas reglas memotécnicas del llenado de capas.

¹ Actualmente se utilizan más métodos variacionales que perturbativos

² $|\mu\rangle$ es el espín



³ Ante la ignorancia, la esfera

⁴ $|\mu\rangle$ aporta degeneración 2 y $Y_l^m(\Omega)$ degeneración $2\ell + 1$

Autovalores de \mathcal{H}_0 Recordando que $\mathcal{H}_0 = \sum_{i=1}^Z h_i$ la energía del sistema es simplemente

$$E = \sum_i k(n_i \ell_i) E_{n_i \ell_i} \quad (7.3)$$

donde k es el número de electrones con energía $(n_i \ell_i)$.

Autoestados de \mathcal{H}_0 Los autoestados de \mathcal{H}_0 son determinantes de Slater⁵. Recordamos que la degeneración está definida, y por tanto $k(n_i \ell_i) < 2(2\ell_i + 1)$. Si suponemos una k mayor para una pareja n, ℓ el determinante de Slater se anulará. Llamando *capas* a los subespacios de degeneración de $E_{n\ell}$ identificamos $k(n\ell)$ con el número electrones en la capa $(n\ell)$, también llamado *número de ocupación*. $2(2\ell + 1)$ es el número máximo de electrones en la capa $(n\ell)$.

Nivel fundamental de \mathcal{H}_0 El nivel fundamental es aquel que presenta mínima energía con determinante de Slater no nulo. Por ejemplo, en $Z = 20$ se tiene

$$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (4s)^2$$

El nivel fundamental suele estar formado por *capas completas* (c.c.) y un último nivel. Frecuentemente se utiliza la notación (c.c.) $(n\ell)^k$, de forma que el ejemplo de $Z = 20$ podría expresarse como

$$(\text{c.c.})(4s)^2$$

La *regla de Madelung*⁶ nos dice que el llenado de niveles se realiza de forma que siempre se escoge el mínimo n , y dentro del mínimo n el $n + \ell$ mínimo⁷.

7.1 Términos espectroscópicos

Una vez conocidas las configuraciones fundamentales, se buscan las excitadas. Para ello nos vamos al siguiente orden de aproximación, los términos espectroscópicos.

La perturbación W es

$$W(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_Z) = - \sum_{i=1}^Z V_z(r_i) - \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (7.4)$$

Consideramos los subespacios de degeneración de $\sum_i k(n_i \ell_i) E_i$. Las funciones de la base⁸ son determinantes de Slater de tamaño $Z \times Z$, tantos como la degeneración del nivel.⁹

Como se tiene $[W, \mathbf{L}] = [W, \mathbf{S}] = 0$,¹⁰ una buena base para diagonalizar será L^2, L_z, S^2, S_z , pero para más dos electrones no es un CSCO. Por ejemplo:

$$1 \otimes 1 \otimes 1 = \underbrace{(0 \oplus 1 \oplus 2)}_{1 \otimes 1} \otimes 1 = \{1, 0, 1, 2, 1, 2, 3\} \quad (7.5)$$

Notar como se repiten algunos momentos. Hace falta saber la configuración (la *genealogía*) además de L^2, L_z para romper esa degeneración. Notar como si aumentamos el número de electrones, aumenta

⁵ Ya que los electrones son fermiones independientes en el caso considerado (modelo de capas)

⁶ Esta regla no sirve para hallar el orden del llenado de capas, sino para hallar la *última* capa rellena. Si se utiliza para ver el llenado de capas se encuentran varias excepciones, como el cobre o el cromo.

⁷ Esta regla supone el convenio ya visto de $n_{\min} = \ell + 1$

⁸  Mejor no encontrárse-
las por la noche en un
sitio sin iluminación

⁹ Como la degeneración puede ser enorme se complica sustancialmente cualquier cálculo por fuerza bruta

¹⁰ Donde $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{L}_i$ y $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{S}_i$.

la degeneración (momentos repetidos) y necesitamos una genealogía mayor.

Deducimos por tanto que nuestro CSCO será L^2, L_z, S^2, S_z y la genealogía.

No obstante, vemos que los átomos no son tan complicados a veces, y hay regularidades. Esto es debido a que las capas completas no contribuyen al momento angular.

7.1.1 Momento angular de las capas completas

Veamos como ejemplo $(np)^6$. La función de ondas será, del determinante de Slater,

$$(np)^6 = \frac{1}{\sqrt{6!}} \sum_p i_p P \{(1 \uparrow)_1 (1 \downarrow)_2 (0 \uparrow)_3 (0 \downarrow)_4 (-1 \uparrow)_5 (-1 \downarrow)_6\} \quad (7.6)$$

donde P indica permutación y i_p es el índice de dicha P . Las funciones de onda se escriben con la notación

$$(1 \uparrow)_1 = R_{np}(\mathbf{r}_1) Y_1^{+1}(\Omega_1) \underbrace{| \uparrow \rangle_1}_{| + \rangle_1} = R_{np}(\mathbf{r}_1) Y_1^{+1}(\Omega_1) \chi_{1/2}^{1/2} \quad (7.7)$$

y similar. Hay 720 sumandos ortogonales.¹¹

Supongamos sin pérdida de generalidad que $Z = 6$. L_z (recordar que se suponen varias $\otimes \mathbb{I}$ implícitas) será $L_z = L_{1z} + \dots + L_{6z}$ y

$$L_z(np)^6 = \frac{1}{\sqrt{6!}} \sum_P i_p L_z P \{ \dots \} = \frac{1}{\sqrt{6!}} \sum_P i_p P L_z \{ \dots \} \quad (7.8)$$

La acción de L_z sobre $\{ \dots \}$ es

$$\begin{aligned} (L_{1z} + \dots + L_{6z}) \{ \dots \} &= + [\hbar(1 \uparrow)_1] (1 \downarrow)_2 \dots (-1 \downarrow)_6 + \\ &\quad + (1 \uparrow)_1 [\hbar(1 \downarrow)_2] \dots (-1 \downarrow)_6 + \\ &\quad + \dots \end{aligned} \quad (7.9)$$

donde se ha utilizado

$$\begin{aligned} (L_{1z} + \dots + L_{6z}) \{ \dots \} &= L_{1z} \otimes \mathbb{I} \otimes \mathbb{I} \otimes \dots \otimes \mathbb{I} \{ \dots \} + \\ &\quad + L_{2z} \otimes \mathbb{I} \otimes \mathbb{I} \otimes \dots \otimes \mathbb{I} \{ \dots \} + \\ &\quad + \dots \end{aligned} \quad (7.10)$$

Obtendremos un factor global $(+\hbar + \hbar + 0 + 0 - \hbar - \hbar) = 0$, de forma que $L_z \{ \dots \} = 0$.¹²

Con L_x y L_y es más complicado porque los vectores considerados no son propios de estos operadores, utilizamos L_+ y L_- para simplificar las cuentas:

$$L_+ = L_{1+} + \dots + L_{6+} \quad (7.11)$$

Recordar que hay múltiples $\otimes \mathbb{I}$ implícitos. Se tendrá

$$L_+(np)^6 = \frac{1}{\sqrt{6!}} \sum_P i_p L_+ P \{ \dots \} = \frac{1}{\sqrt{6!}} \sum_P i_p P L_+ \{ \dots \} \quad (7.12)$$

¹¹ El determinante de Slater es enorme, con diagonal $\varphi_{np1\uparrow 1\uparrow}(\mathbf{1}), \varphi_{np1\uparrow 1\downarrow}(\mathbf{2}), \dots$

¹²



A tomar viento

$$\begin{aligned}
(L_{1+} + \dots + L_{6+})\{\dots\} = \\
+ 0 \cdot (1 \downarrow)_2 (0 \uparrow)_3 (0 \downarrow)_4 (-1 \uparrow)_5 (-1 \downarrow)_6 \\
+ (1 \uparrow)_1 \cdot 0 \cdot (0 \uparrow)_3 (0 \downarrow)_4 (-1 \uparrow)_5 (-1 \downarrow)_6 \\
+ (1 \uparrow)_1 (1 \downarrow)_2 \cdot \sqrt{2}\hbar \cdot (1 \uparrow)_3 (0 \downarrow)_4 (-1 \uparrow)_5 (-1 \downarrow)_6 \quad (7.13) \\
+ (1 \uparrow)_1 (1 \downarrow)_2 (0 \uparrow)_3 \cdot \sqrt{2}\hbar \cdot (1 \downarrow)_4 (-1 \uparrow)_5 (-1 \downarrow)_6 \\
+ (1 \uparrow)_1 (1 \downarrow)_2 (0 \uparrow)_3 (0 \downarrow)_4 \cdot \sqrt{2}\hbar \cdot (0 \uparrow)_5 (-1 \downarrow)_6 \\
+ (1 \uparrow)_1 (1 \downarrow)_2 (0 \uparrow)_3 (0 \downarrow)_4 (-1 \uparrow)_5 \cdot \sqrt{2}\hbar \cdot (0 \downarrow)_6
\end{aligned}$$

donde los ceros se deben a que se puede aumentar más el momento angular. Notar como hemos aumentado el momento angular del ket que va a continuación del factor¹³. Hay que recordar el nivel de abstracción de las cuentas; estamos evitando un determinante 6×6 con 720 sumandos.

A la hora de calcular las permutaciones, que no son más que un determinante, obtenemos la suma de varios ceros por haber términos repetidos en cada sumando¹⁴, anulándose los determinantes de Slater 15 .

$$L_+(np)^6 = 0 \quad (7.14)$$

Con L_- ocurre lo mismo, pero bajando en vez de subiendo.

$$L_-(np)^6 = 0 \quad (7.15)$$

Obtenemos que por tanto L_x, L_y serán nulos sobre $(np)^6$. Como L_z también resultaba nulo, tenemos que $L^2(np)^6 = 0$. Con $S^2(np)^6$ obtenemos los mismos resultados. Notar que esto pasa porque los electrones son fermiones idénticos¹⁶.

En definitiva,

$$L^2, S^2, J^2 \text{ dependen sólo de las capas incompletas}$$

Como corolario vemos que podemos descomponer la energía en dos contribuciones, la de las capas incompletas y la de las capas completas:

$$E = \sum_{\text{c.c.}} k(n\ell) E_{n\ell} + \sum_i k_i E_{n_i \ell_i} + \Delta E(\text{conf.}, L, S) \quad (7.16)$$

donde i itera sobre las capas incompletas. La corrección ΔE es debida a los términos de estructura fina, que se verán más adelante.

7.2 Estructura fina

Teníamos un hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + W + (W_{\text{EF}}) \quad (7.17)$$

En W_{EF} aparecerán, entre otros, términos espín órbita ($\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i$). Sólo con ellos ya vemos que $[W_{\text{EF}}, \mathbf{S}] \neq 0$ al igual que $[W_{\text{EF}}, \mathbf{L}]$. En

¹³ Por ejemplo,

$$L_{3+}(0 \uparrow)_3 = \sqrt{2}\hbar \cdot (1 \uparrow)_3$$

¹⁴ El primer y segundo sumando de (7.13) se anulan por estar multiplicados por cero, y en los demás siempre hay alguna función repetida. En el tercero tenemos $(1 \uparrow)$, en el cuarto $(1 \downarrow)$, en el quinto $(0 \uparrow)$ y en el sexto $(0 \downarrow)$.



Al foso!



El determinante de Slater es como la parca con la guadaña. ¿No habéis oído nunca segar alfalfa con la guadaña? fzaz fzash fzash zashhshshshs

¹⁵

En definitiva,

$$L^2, S^2, J^2 \text{ dependen sólo de las capas incompletas}$$

Como corolario vemos que podemos descomponer la energía en dos contribuciones, la de las capas incompletas y la de las capas completas:

$$E = \sum_{\text{c.c.}} k(n\ell) E_{n\ell} + \sum_i k_i E_{n_i \ell_i} + \Delta E(\text{conf.}, L, S) \quad (7.16)$$

donde i itera sobre las capas incompletas. La corrección ΔE es debida a los términos de estructura fina, que se verán más adelante.

7.2 Estructura fina

Teníamos un hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + W + (W_{\text{EF}}) \quad (7.17)$$

En W_{EF} aparecerán, entre otros, términos espín órbita ($\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i$). Sólo con ellos ya vemos que $[W_{\text{EF}}, \mathbf{S}] \neq 0$ al igual que $[W_{\text{EF}}, \mathbf{L}]$. En

cambio, sí tendremos $[W_{\text{EF}}, \mathbf{J}] = 0$ porque una rotación completa conserva los ángulos; en el átomo de helio el razonamiento fue exactamente el mismo.

Utilizamos la notación compacta

$$|(\text{conf}); LSJM\rangle \quad (7.18)$$

suponiendo como CSCO la base de autoestados L^2, S^2, J^2, J_z .

Lo primero que hay que recordar es que

$$\langle (\text{conf})LSJM | W | (\text{conf})L'S'J'M' \rangle \sim \delta_{LL'}\delta_{SS'}\delta_{JJ'}\delta_{MM'} \quad (7.19)$$

pero para W_{EF}

$$\begin{aligned} \langle (\text{conf})LSJM | W_{\text{EF}} | (\text{conf})L'S'J'M' \rangle &\sim \delta_{JJ'}\delta_{MM'} \\ &\approx \delta_{LL'}\delta_{SS'} \end{aligned} \quad (7.20)$$

Volvemos a tener el mismo problema que en el helio, no podemos diagonalizar ambas a la vez. Lo solucionamos con una hipótesis de acoplamiento LS; los términos de fuera de la diagonal en W_{EF} son despreciables a la hora de sumar ambas perturbaciones (ver ecuación (4.44)).

Recordar que W es la repulsión coulombiana y W_{EF} son los términos de estructura fina.

Tenemos

$$\langle (\text{conf})LSJM | W_{\text{ef}} | (\text{conf})LSJM \rangle = \Delta_{EF}(\text{conf}; LSJ) \quad (7.21)$$

Notar que no depende de tercera componentes, aún persiste algo de degeneración.

Para distinguir qué niveles electrónicos tienen mayor energía en los desdoblamientos se puede recurrir a las *reglas de Hund*.

Regla (Reglas de Hund). *Las reglas de Hund establecen que*

1. *Para una configuración electrónica ($n\ell$) dada, los autoestados con mayor multiplicidad ($2S + 1$) son los de menor energía.*
2. *Para una multiplicidad dada, el autoestado con mayor L es de menor energía.*
3. *Si la última capa de un átomo está llena a la mitad o menos, el nivel de menor J es el menos energético (multiplete normal). Si la capa está llena a más la mitad, el término de mayor J es el menos energético (multiplete invertido).*

Veamos algunos ejemplos de aplicación:

Alcalinos Son capas completas acabadas en un $(ns)^1$ con únicamente un término espectroscópico, 2S . Como $J = 1/2$ se tiene ${}^2S_{1/2}$.

La primera configuración excitada es $(c.c.)(np)^1$, término espectroscópico 2P y $J \in \{1/2, 3/2\}$ (doblete del sodio). Tenemos por tanto dos términos, ${}^2P_{1/2}$ y ${}^2P_{3/2}$. El ordenamiento, tal y como dictan las reglas de Hund, es de energía creciente con J (figura 7.1).

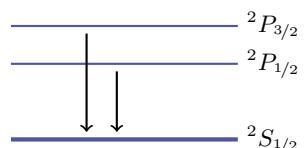


Figura 7.1: Niveles de un alcalino

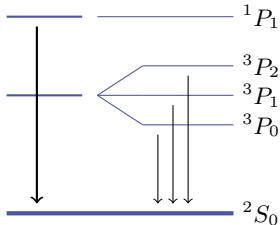


Figura 7.2: Niveles de un alcalino-térreo

¹⁷ Aquellas en las que faltan electrones para completar la capa, en lugar de haber sólo unos pocos (capas de valencia llenas a más de la mitad). Por ejemplo, para una capa $(np)^1$ se tiene la capa $(np)^5$. Se comportan de manera similar, ya que basta con escoger los números cuánticos de los huecos en lugar de los de los electrones.

$$\begin{array}{c} \overline{E(L, S, J+2)} \\ \Downarrow \Delta E_2 \\ \overline{E(L, S, J+1)} \\ \downarrow \Delta E_1 \\ \overline{E(L, S, J)} \end{array}$$

Figura 7.3: Regla de Landé. El cociente entre las energías es $\frac{J+2}{J+1}$.

¹⁸ Para $Z > 30$ se pasa de acoplamiento L-S a acoplamiento j-j.

Alcalinotérreos Poseen capas completas acabadas en $(ns)^2$ con término espectroscópico 1S ; se tiene $J = 0$ por lo que obtenemos para el fundamental un término 1S_0 .

La configuración primer nivel excitado acaba en $(ns)(np)$, donde tenemos como términos el 3P y el 1P . En la 1P se tiene $J = 0 \otimes 1 = 1$ y en la 3P obtenemos $J = 1 \otimes 1 = \{0, 1, 2\}$ (figura 7.2).

El ordenamiento es idéntico al de los alcalinos.

Las configuraciones complementarias¹⁷ son exactamente iguales, excepto que cuando la J disminuye la energía aumenta, como indican las reglas de Hund.

Regla (Regla del intervalo de Landé). *Bajo dos hipótesis*

- $W_{EF} \ll W$ (acoplamiento L-S)
- El término dominante en W_{EF} es el de espín-órbita, $\sum f(r_i) \mathbf{l}_i \mathbf{s}_i$

Se tiene en la figura 7.3 que

$$\frac{E(LS, J+2) - E(LS, J+1)}{E(LS, J+1) - E(LS, J)} = \frac{J+2}{J+1} \quad (7.22)$$

Esta regla es la razón de ser histórica del subíndice a en los términos espectroscópicos como 3P_a . Se utilizaba a como marcador de la distancia entre niveles, pero era un indicador del momento angular total aunque no se supiera. La regla funciona bien hasta el germanio aproximadamente, luego se rompe la primera hipótesis¹⁸.

7.2.1 Reglas de selección ε_1

Para averiguar las reglas de selección del dipolo eléctrico (ε_1) suponemos acoplamiento LS. Comenzamos por sustituir el operador tensorial ya visto por una suma a todos los átomos,

$$\mathbf{r} \rightarrow \sum_{i=1}^Z \mathbf{r}_i \quad (7.23)$$

La probabilidad de transición será

$$\Lambda_{if} = \frac{4}{3} \frac{\omega^3}{c^2} \alpha | \langle (\alpha LSJM)_f | \sum_i \mathbf{r}_i | (\alpha LSJM)_i \rangle |^2 \quad (7.24)$$

donde f tiene el significado de final e i de inicial.

La primera regla de selección no tiene nada que ver con el teorema de Wigner-Eckart. Se tiene que $\sum_i \mathbf{r}_i = \mathbf{R}$ es impar, por lo que la paridad a ambos lados del elemento de matriz de (7.24) debe ser contraria¹⁹.

Notar que la paridad de $(1s)^2, (2s)^2, \dots, (n\ell)^k$ depende únicamente de los armónicos esféricos, por lo que depende de $(-1)^{\ell_1}, \dots, (-1)^{\ell_z}$; las capas completas tienen paridad positiva²⁰.

Desarrollando (7.24) obtenemos

$$\begin{aligned} \langle F | \mathbf{R} | I \rangle = & \sum_{\star} (LSM_L M_S | JM)_f^* (LSM_L M_S | JM)_i \times \\ & \times \langle (\alpha LM_L)_f | \mathbf{R} | (\alpha LM_L)_i \rangle \cdot \langle (\alpha SM_S)_f | (\alpha SM_S)_i \rangle \end{aligned} \quad (7.25)$$

¹⁹ Si no es así obtendremos para la integral una ecuación del estilo $I = -I$, y por tanto necesariamente $I = 0$, lo cual se quiere evitar.

²⁰ Se tiene $(nl)^{2(2\ell+1)}$, luego $(+1)$.

donde el sumatorio se extiende sobre $\star = \{(M_L M_S)_f\} \cup \{(M_L M_S)_i\}$. Se ha realizado un desacoplo de la función de ondas, lo que nos da varios coeficientes de Clebsch-Gordan. Forzar que $\langle F|\mathbf{R}|I\rangle \neq 0$ nos da varias reglas, junto a la obtenida para la paridad P :

1. $J_f \in J_i \otimes 1$
2. $P_f \neq P_i$
3. $S_f = S_i$. Esta regla no se cumple cuando aparecen las *líneas de intercombinación*, no contempladas en la aproximación LS.
Implica que no hay transiciones de singlete a triplete.
4. $L_f \in L_i \otimes 1$
5. La configuración final se diferencia de la inicial en un sólo electrónico, el que “salta”.

Combinando las reglas para P y L se obtiene que $|\Delta\ell| = 1$.

Parte II

Ejercicios

1

Perturbaciones en el pozo bidimensional (2.3)

Una partícula de masa m se encuentra en un pozo bidimensional cuadrado entre $x = \pm a$, $y = \pm a$, de altura infinita.

Calcule los autovalores y autoestados del hamiltoniano.

La solución del sistema sin perturbar es conocida; es el producto de las soluciones de dos pozos 1D:

$$E_{n_x, n_y} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2) \quad (1.1)$$

$$\varphi_{n_x, n_y}(x, y) = \varphi_{n_x}(x)\varphi_{n_y}(y) \quad (1.2)$$

donde m es la masa del electrón y $\varphi(x)$ es la solución para el caso 1D de la función de ondas:

$$\varphi(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{1}{a}} \cos \frac{n\pi x}{a} & n = 1, 3, 5 \dots \\ \sqrt{\frac{1}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} & n = 2, 4, 6 \dots \end{cases} \quad (1.3)$$

El nivel fundamental es el $E_{1,1}$, cuyo autoestado correspondiente es el $\varphi_{1,1}$, el cual no está degenerado. El primer excitado $E_{12} = E_{21}$ sí que está degenerado, teniendo autoestados $\varphi_{1,2}, \varphi_{2,1}$.

Suponga una perturbación $V(x, y) = V_0$ en el cuadrado limitado por $x, y > 0$ (y nula en el resto del pozo). Calcule en primer orden de perturbaciones la corrección a la energía del nivel fundamental y a la del primer nivel excitado.

1.1 Perturbación del nivel fundamental

No está degenerado, así que de manera directa:

$$\begin{aligned} \Delta E^{(1)} &= \langle \varphi_{1,1} | V | \varphi_{1,1} \rangle = \iint dx dy \varphi_{1,1}^*(x, y) V(x, y) \varphi_{1,1}(x, y) = \\ &= \int_0^a \int_0^a dx dy V_0 |\varphi_{1,1}(x, y)|^2 = \frac{V_0}{4} \end{aligned} \quad (1.4)$$

donde se ha utilizado que la función de ondas está normalizada.

Uno puede buscar la solución en wikipedia y decir “¿Quién habrá hecho esto? Un desalmado que no tiene ni puta idea, seguro.” o decir “Ancha es Castilla” y luego se hunde la casa y mata a toda la familia. Menos mal que soy físico teórico y eso no me afecta.



1.2 Perturbación del primer excitado

Este nivel presenta degeneración. Utilizamos como base de $E_{1,2} = E_{2,1}$ el subespacio de degeneración $\{\varphi_{1,2}, \varphi_{2,1}\}$, al que llamaremos $\{|12\rangle, |21\rangle\}$. La matriz de la ecuación de perturbaciones a primer orden será:

$$\begin{pmatrix} \langle 12| V |12\rangle & \langle 12| V |21\rangle \\ \langle 21| V |12\rangle & \langle 21| V |21\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_0/4 & V_0 (4/3\pi)^2 \\ V_0 (4/3\pi)^2 & V_0/4 \end{pmatrix} \quad (1.5)$$

Las integrales de la diagonal son inmediatas utilizando que $\langle 12|12\rangle = \langle 21|21\rangle = 1$. Fuera de la diagonal tenemos:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{1,2} | V | \varphi_{2,1} \rangle &= \iint dx dy \varphi_{1,2}^*(x, y) V(x, y) \varphi_{2,1}(x, y) = \\ &= V_0 \left(\int_0^a \frac{1}{a} \cos \frac{\pi \zeta}{a} \sin \frac{2\pi \zeta}{a} d\zeta \right)^2 \stackrel{\text{Wolfram}}{=} V_0 \left(\frac{4}{3\pi} \right)^2 \end{aligned} \quad (1.6)$$

La otra integral es idéntica. Calculamos los autovalores y autovectores de la restricción de V al subespacio de degeneración.

$$\begin{vmatrix} V_0/4 - \lambda & V_0 (4/3\pi)^2 \\ V_0 (4/3\pi)^2 & V_0/4 - \lambda \end{vmatrix} = 0 \rightarrow \lambda = V_0 \left[\frac{1}{4} \pm \left(\frac{4}{3\pi} \right)^2 \right] \quad (1.7)$$

Utilizando los dos autovalores λ_+, λ_- hallamos los autoestados correspondientes de la matriz, lo que nos da los autoestados del hamiltoniano de cada nivel degenerado:

$$|+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{1,2} + \varphi_{2,1}) \quad (1.8)$$

$$|-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{1,2} - \varphi_{2,1}) \quad (1.9)$$

Como $\lambda_+ \neq \lambda_-$ (que son las correcciones a la energía) no son iguales el nivel sufrirá un desdoblamiento ya en primer orden de perturbaciones.

2

Estructura fina del hidrógeno (2.4)

Calcule en primer orden de perturbaciones las correcciones de estructura fina a las energías del nivel fundamental y a las del primer nivel excitado del átomo de hidrógeno.

2.1 Nivel fundamental

El nivel fundamental, representado por los autoestados $|n \ell m \mu\rangle = |1\ 0\ 0\ \pm 1/2\rangle$, tiene degeneración doble y las matrices que aparecen son por tanto 2×2 .

2.1.1 Término de masa

La perturbación al hamiltoniano debida al término de masa es

$$V_m = \frac{-p^4}{8m^3c^2} \quad (2.1)$$

Como el operador V_m no actúa sobre el espacio de espines, tenemos que $\langle 100\mu | V_m | 100\mu' \rangle \propto \delta_{\mu\mu'}$, lo que implicará una matriz diagonal en el subespacio de degeneración. Por tanto, basta con calcular $\langle 100 | V_m | 100 \rangle$.

Utilizando que $\frac{p^2}{2m} = \mathcal{H}_0 - V$, podemos escribir

$$p^4 = 4m^2(\mathcal{H}_0^2 - \mathcal{H}_0V - V\mathcal{H}_0 + V^2) \quad (2.2)$$

Calculamos por separado las integrales:

- Para el hamiltoniano al cuadrado, tenemos simplemente

$$\langle 100 | \mathcal{H}_0^2 | 100 \rangle = E_0^2 \langle 100 | 100 \rangle = E_0^2 \quad (2.3)$$

- Los términos \mathcal{H}_0V y $V\mathcal{H}_0$ se calculan igual:

$$\langle 100 | V\mathcal{H}_0 | 100 \rangle = 2E_0^2 \langle 100 | 100 \rangle = 2E_0^2 \quad (2.4)$$

donde se ha utilizado el teorema del virial ($V = 2E$ para potenciales centrales).

- El término de potencial cuadrático no es inmediato:

$$\begin{aligned}
 \langle 100 | V^2 | 100 \rangle &= \iiint d\Omega \gamma^2 dr R_{10}^*(r) Y_0^{0*}(\Omega) \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \right)^2 \frac{1}{\gamma^2} R_{10}(r) Y_0^0(\Omega) = \\
 &= \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \right)^2 \underbrace{\int_{4\pi} d\Omega |Y_0^0(\Omega)|^2}_{=1} \int_0^\infty dr \frac{4}{a_0^3} e^{-2r/a_0} = \\
 &= 2 \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0} \right)^2 = 2m^2 c^4 \alpha^4
 \end{aligned} \tag{2.5}$$

Se ha utilizado $R_{10} = \frac{2}{a_0^{3/2}} \exp(-r/a_0)$ y $\int_0^\infty e^{-2r/\alpha} dr = \frac{\alpha}{2}$, además de $a_0 = \frac{\hbar}{mc\alpha} = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}$.

Utilizamos que la energía del nivel fundamental del hidrógeno es $E_0 = -\frac{1}{2}mc^2\alpha^2$, obteniendo

$$\langle 100 | V_m | 100 \rangle \propto E_0^2 - 2E_0^2 - 2E_0^2 + 2m^2 c^4 \alpha^4 = \left(\frac{1}{4} - 1 + 2 \right) m^2 c^4 \alpha^4 \tag{2.6}$$

donde se ha obviado que aún hay que multiplicar por $4m^2$ (ecuación (2.2)) y dividir por $8m^3 c^2$ (ecuación (2.1)). Tras ello obtenemos:

$$V_m = \frac{5}{8} mc^2 \alpha^4 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{2.7}$$

2.1.2 Término de Darwin

La perturbación provocada por el término de Darwin es

$$V_D = \frac{\hbar^2}{8m^2 c^2} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} 4\pi\delta(\mathbf{r}) \propto \delta(\mathbf{r}) \tag{2.8}$$

De nuevo, el operador sólo afecta a la parte espacial, siendo su matriz diagonal. Calculamos el elemento de la diagonal:

$$\begin{aligned}
 \langle 100 | V_D | 100 \rangle &= \frac{\hbar^2}{8m^2 c^2} \frac{e^2}{\varepsilon_0} |\varphi_{100}(\mathbf{0})|^2 = \\
 &\stackrel{\text{tables}}{=} \frac{\hbar^2}{8m^2 c^2} \frac{4}{a_0^3} \frac{1}{4\pi} = \frac{1}{2} mc^2 \alpha^4
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

Por tanto,

$$V_D = \frac{1}{2} mc^2 \alpha^4 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{2.10}$$

2.1.3 Término de espín-órbita

En este caso el operador sí que actúa sobre el espacio de los espines, por lo que la matriz no será diagonal.

$$V_{S0} = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{r^2} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} = \text{cte.} \cdot f(r) \cdot \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \tag{2.11}$$

¹ Puede demostrarse despejando de $\mathbf{J}^2 = (\mathbf{L} + \mathbf{S}^2)$, sabiendo que \mathbf{L} y \mathbf{S} conmutan.

Veamos como actúa este término sobre los autoestados del sistema:

$$S^2 |100\mu'\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 |100\mu'\rangle \quad (2.12)$$

$$L^2 |100\mu'\rangle \propto l(l+1)\hbar^2 = 0 \quad (2.13)$$

$$J^2 |100\mu'\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 |100\mu'\rangle \quad (2.14)$$

Para el último término se ha utilizado que S^2 no tenía un resultado nulo pero L^2 sí, de forma que los posibles valores de j son sólamente $\pm s$ (en general van desde $l-s$ hasta $l+s$).

Por tanto,

$$\frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2) |100\mu'\rangle = 0 \quad (2.15)$$

No hay término de espín-órbita porque no hay órbita².

² Zas.

2.1.4 Conclusiones

Sumando todos los términos obtenemos una perturbación $V = -\frac{1}{8}mc^2\alpha^4\mathbb{I}$. Esto nos provoca un corrimiento del nivel fundamental de aproximadamente 1.8×10^{-4} eV. Es pequeño en comparación con la distancia energética al siguiente nivel, 10 eV.

2.2 Primer excitado

La degeneración en este caso es 8, ya que $\ell \in \{0, 1\}$ y por tanto m puede ser 0 o $0, \pm 1$ y el espín puede ser $\mu = \pm 1/2$. Hay muchos elementos de matriz, así que hay que buscar una base en la que las matrices sean lo más diagonales posibles. Para ello nos apoyamos en el siguiente teorema:

Teorema 4. Si $[A, B] = 0$ y $\begin{cases} A\mathbf{v}_1 &= \alpha_1\mathbf{v}_1 \\ A\mathbf{v}_2 &= \alpha_2\mathbf{v}_2 \end{cases}$, donde $\alpha_1 \neq \alpha_2$ y $A = A^\dagger$ es hermítico³ entonces

$$\langle \mathbf{v}_1 | B | \mathbf{v}_2 \rangle = 0 \quad (2.16)$$

Demostración. Utilizando que A es hermítico y commuta con B ,

$$\langle \mathbf{v}_1 | AB | \mathbf{v}_2 \rangle = \alpha_1 \langle \mathbf{v}_1 | B | \mathbf{v}_2 \rangle \quad (2.17)$$

$$\langle \mathbf{v}_1 | AB | \mathbf{v}_2 \rangle = \alpha_2 \langle \mathbf{v}_1 | B | \mathbf{v}_2 \rangle \quad (2.18)$$

Por lo tanto

$$\alpha_1 \langle \mathbf{v}_1 | B | \mathbf{v}_2 \rangle = \alpha_2 \langle \mathbf{v}_1 | B | \mathbf{v}_2 \rangle \quad (2.19)$$

Supuesto que $\alpha_1 \neq \alpha_2$, necesariamente

$$\langle \mathbf{v}_1 | B | \mathbf{v}_2 \rangle = 0 \quad (2.20)$$

³



A los matemáticos les importan una higa los operadores hermíticos, pero nosotros tenemos la costumbre de medir. Quizá seríamos más felices si no midiéramos. La ignorancia hace feliz a la gente. O no... No.

□

Por lo que B es diagonal por cajas en la base de autovectores de A , si comutan:

$$B = \begin{pmatrix} d_1 & & & \\ & d_2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

El tamaño de las cajas es $d_i \times d_i$, donde las d_i son las degeneraciones de cada autoestado.

Una posible base de \mathcal{H} con $n = 2$ sería $\{|2\ 0\ 0\ \mu\rangle, |2\ 1\ m\ \mu\rangle\}$ con $\mu = \pm 1/2$ y $m = 0, \pm 1$; posee 8 elementos del tipo⁴ $|\mathcal{H}\ L^2\ L_z\ S_z\rangle$. Recordando el teorema 4, comprobamos si los términos perturbativos comutan con L^2, L_z, S_z . No es necesario comprobarlo con \mathcal{H} ya que el autovalor sabemos que será el mismo, siendo inaplicable el teorema.

2.2.1 Término de masa

Sabemos que $V_m \sim p^4$. Extendemos al espacio de espinores para comprobar si comuta con S_z :

$$\begin{aligned} [V_m, S_z] &= V_m S_z - S_z V_m = \\ &= (V_m \otimes \mathbb{I})(\mathbb{I} \otimes S_z) - (\mathbb{I} \otimes S_z)(V_m \otimes \mathbb{I}) \end{aligned} \quad (2.22)$$

Si aplicamos ambos términos de la resta a $[\varphi \otimes \chi]$ obtenemos el mismo resultado, $V_m \varphi \otimes S_z \chi$. Por tanto, V_m comuta con S_z , como era de esperar. Con esto garantizamos que, al menos, V_m tendrá dos cajas:

$$V_m = \begin{pmatrix} \mu = 1/2 & 0 \\ 0 & \mu = -1/2 \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

Para el operador L_z reescribimos el término de masa con ayuda de

$$T = \frac{p^2}{2m} = \frac{-\hbar^2}{2m} \underbrace{\left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{\hbar r^2} \right]}_{\nabla^2} \quad (2.24)$$

Vemos que por tanto p se puede escribir en función de r, L . Como $[L^2, \mathbf{L}] = 0$, $[\mathbf{L}, T] = 0$. Por lo tanto, $[\mathbf{L}, p^2] = 0$ y por tanto $[L_z, p^2] = 0$. Para p^4 obtenemos los mismos resultados, deduciendo que V_m comuta con L^2, L_z, S_z y es completamente diagonal en la base elegida para \mathcal{H} :

$$\langle 2\ \ell\ m\ \mu | V_m | 2\ \ell'\ m'\ \mu' \rangle \sim \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \delta_{\mu\mu'} \quad (2.25)$$

2.2.2 Término de Darwin

El término es básicamente $V_D \sim \delta(\mathbf{r})$. Naturalmente comuta con los operadores en el espacio de espines, y con \mathbf{L} por ser puramente

radial. Tenemos que, al igual que V_m , el término será completamente diagonal:

$$\langle 2 \ell m \mu | V_D | 2 \ell' m' \mu' \rangle \sim \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \delta_{\mu\mu'} \quad (2.26)$$

2.2.3 Término de espín-órbita

Aquí ya no hay tanta suerte. $\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$ no varía si giro a la vez \mathbf{l} y \mathbf{s} , pero sí lo hace al girarlos por separado; el término conmuta con \mathbf{J} .

Escribiendo el término como $V_{SO} = \frac{1}{2}f(r)[J^2 - L^2 - S^2]$ vemos que conmuta con L^2, S^2 pero no con L_z . Nos aseguramos de esta última afirmación:

$$\begin{aligned} [V_{SO}, L_z] &\sim [L_x S_x, L_z] + [L_y S_y, L_z] + \cancel{[L_z S_z, L_z]}^0 = \\ &= L_x S_x L_z - L_z L_x S_x + L_y S_y L_z - L_z L_y S_y = \\ &= [L_x, L_z] S_x + [L_y, L_z] S_y = -i\hbar L_y S_x + i\hbar L_x S_y \neq 0 \end{aligned} \quad (2.27)$$

donde se ha utilizado que L_i, S_i pertenecen a espacios distintos y por tanto conmutan. Visto que conmuta con \mathbf{J} (y por tanto con J^2, J_z), nos preguntamos si sería mejor escoger una base⁵ en $\mathcal{H}, S^2, L^2, J^2, J_z$ en lugar de la utilizada hasta ahora, $\mathcal{H}, S^2, L^2, L_z, S_z$. Comprobamos si se satisfacen las otras dos relaciones de conmutación que nos interesan; empezando por $[V_{SO}, L^2] = [J^2 - L^2 - S^2, L^2] = 0$ obtenemos

$$[L^2, \mathbf{L}] = [L^2, \mathbf{S}] = 0 \rightarrow [L^2, \underbrace{\mathbf{L} + \mathbf{S}}_{\mathbf{J}}] = 0 \rightarrow [J^2, L^2] = 0 \quad (2.28)$$

$$[L^2, L^2] = 0 \quad (2.29)$$

$$[S^2, L^2] = 0 \quad (2.30)$$



La base astuta.

Para $[V_{SO}, S^2]$ obtenemos los mismos resultados. Por lo tanto, en la base propuesta la matriz resultante es diagonal para V_{SO} . Es fácil ver que los demás operadores también serán diagonales en dicha base, y obtenemos:

$$\langle 2 \ell j m | V | 2 \ell' j' m' \rangle = \delta_{\ell\ell'} \delta_{jj'} \delta_{mm'} \quad (2.31)$$

Ahora que tenemos una buena base, podemos calcular los valores numéricos de los elementos de matriz.

2.2.4 Cálculo de V_m

$\ell = 0$ Para $\ell = 0$ tenemos, dada su independencia del espín,

$$\langle 2 0 1/2 1/2 | V_m | 2 0 1/2 1/2 \rangle = \langle 2 0 0 | V_m | 2 0 0 \rangle \cdot \langle \cancel{1/2 1/2}^1 | \cancel{1/2 1/2}^1 \rangle \quad (2.32)$$

Donde se ha cambiado de la nueva base $\mathcal{H}, S^2, L^2, J^2, J_z$ a la antigua $\mathcal{H}, S^2, L^2, L_z, S_z$ mediante $|2 0 1/2 1/2\rangle = 1 \cdot |2 0 0\rangle \otimes |1/2 1/2\rangle$.

Notar que ambas m no se refieren al mismo número cuántico; una es el número cuántico magnético $m \in \{-\ell, \dots, 0, \dots, \ell\}$ y la otra el autovalor correspondiente a J_z . Escribimos V_m como $\frac{-1}{2mc^2}(\mathcal{H}^2 - \mathcal{H}V - V\mathcal{H} + V^2)$, y calculamos por separado las integrales:

■ En primer lugar, $\langle 2\ 0\ 0 | \mathcal{H}^2 | 2\ 0\ 0 \rangle = E_2^2$

■ Por el teorema del virial,

$$\begin{aligned}\langle 2\ 0\ 0 | \mathcal{H}V | 2\ 0\ 0 \rangle &= \langle 2\ 0\ 0 | V\mathcal{H} | 2\ 0\ 0 \rangle = \\ &= E_2 \langle 2\ 0\ 0 | V | 2\ 0\ 0 \rangle = E_2(-2E_2)\end{aligned}\quad (2.33)$$

■ Por último, hallamos $\langle 2\ 0\ 0 | V^2 | 2\ 0\ 0 \rangle$ por integración:

$$\begin{aligned}\langle 200 | V^2 | 200 \rangle &= \iiint d\Omega \gamma^2 dr R_{20}^*(r) Y_0^{0*}(\Omega) \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \right)^2 \frac{1}{\gamma^2} R_{20}(r) Y_0^0(\Omega) = \\ &= \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \right)^2 \underbrace{\int_{4\pi} d\Omega |Y_0^0(\Omega)|^2}_{=1} \int_0^\infty dr 4 \frac{1}{8a_0^3} \left(1 - \frac{r}{2a_0} \right)^2 e^{-r/a_0} = \\ &= \dots = \frac{-13}{128} mc^2 \alpha^4\end{aligned}\quad (2.34)$$

Con esto ya tenemos toda la caja de $\ell = 0$, ya que el espín no es relevante en este término.

$\ell = 1$ Para la caja $\ell = 1$ calculamos un término cualquiera, en este caso utilizamos $\langle 2\ 1\ 1/2\ 1/2 | V_m | 2\ 1\ 1/2\ 1/2 \rangle$. Con una tabla de coeficientes de Clebsch-Gordan⁶ vemos que:

⁶ Tenemos dos momentos angulares, el espín ($1/2$) y el orbital (1).

$$1 \times \frac{1}{2} : \quad \begin{matrix} 1/2 & 1/2 \\ J & M \end{matrix} = \sqrt{\frac{2}{3}} \begin{matrix} +1 & -1/2 \\ m_1 & m_2 \end{matrix} - \sqrt{\frac{1}{3}} \begin{matrix} 0 & 1/2 \\ m_1 & m_2 \end{matrix} \quad (2.35)$$

Por tanto,

$$|2\ 1\ 1/2\ 1/2\rangle = -\sqrt{\frac{1}{3}} \begin{matrix} 2 & 1 & 0 \\ n & \ell & m \end{matrix} \begin{matrix} 1/2 & 1/2 \\ s & \mu \end{matrix} + \sqrt{\frac{2}{3}} \begin{matrix} 2 & 1 & 1 \\ n & \ell & m \end{matrix} \begin{matrix} 1/2 & -1/2 \\ s & \mu \end{matrix} \quad (2.36)$$

El valor medio queda:

$$\begin{aligned}\langle 2\ 1\ 1/2\ 1/2 | V_m | 2\ 1\ 1/2\ 1/2 \rangle &= \frac{1}{3} \langle 2\ 1\ 0 | V_m | 2\ 1\ 0 \rangle \cancel{\langle 1/2 | 1/2 \rangle}^1 + \\ &\quad + \frac{2}{3} \langle 2\ 1\ 1 | V_m | 2\ 1\ 1 \rangle \cancel{\langle -1/2 | -1/2 \rangle}^1 - \\ &\quad - \sqrt{\frac{1}{3}} \sqrt{\frac{2}{3}} \langle 2\ 1\ 0 | V_m | 2\ 1\ 1 \rangle \cancel{\langle 1/2 | -1/2 \rangle}^0 - \\ &\quad - \sqrt{\frac{2}{3}} \sqrt{\frac{1}{3}} \langle 2\ 1\ 1 | V_m | 2\ 1\ 0 \rangle \cancel{\langle -1/2 | +1/2 \rangle}^0\end{aligned}\quad (2.37)$$

Tenemos a priori dos integrales a resolver, pero podemos poner la segunda en función de la primera:

$$\begin{aligned}\langle \alpha\ j\ m+1 | V_m | \alpha\ j\ m+1 \rangle &= \\ &= \left(\frac{1}{\hbar\sqrt{j(j+1)-m(m+1)}} \right)^2 \langle \alpha\ j\ m | J_- V J_+ | \alpha\ j\ m \rangle \\ &= \left(\frac{\hbar\sqrt{j(j+1)-m(m+1)}}{\hbar\sqrt{j(j+1)-m(m+1)}} \right)^2 \langle \alpha\ j\ m | V | \alpha\ j\ m \rangle = \\ &= \langle \alpha\ j\ m | V_m | \alpha\ j\ m \rangle\end{aligned}\quad (2.38)$$

Se ha utilizado que $J_- = J_+^\dagger$, y por tanto necesitamos J_- para los bra y J_+ para los ket. Vemos que ambas integrales tienen el mismo resultado. Esto era de esperar, ya que $[V_m, \mathbf{S}] = [V_m, \mathbf{L}] = 0$ implica que $[V_m, \mathbf{J}] = 0$, y por tanto de $|n\ l\ j\ m\rangle$ son irrelevantes tanto j como m .

Integramos uno de los términos:

$$\langle 2\ 1\ 1|V_m|2\ 1\ 1\rangle = (E_2^2 - 2E_2^2 - 2E_2^2 + \langle V^2 \rangle) \left(\frac{-1}{2mc^2} \right) \quad (2.39)$$

$$\begin{aligned} \langle V^2 \rangle &= \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \right)^2 \iint d\Omega r^2 dr |R_{21}(r)|^2 \frac{1}{r^2} |Y_1^1|^2 = \\ &= \dots = \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \right)^2 \frac{1}{12a_0^2} \end{aligned} \quad (2.40)$$

Por tanto,

$$\langle 2\ 1\ 1|V_m|2\ 1\ 1\rangle = \frac{-7}{384} mc^2 \alpha^4 = \langle 2\ 1\ 0|V_m|2\ 1\ 0\rangle \quad (2.41)$$

Resultado Juntando los resultados anteriores, obtenemos

$$V_m = mc^2 \alpha^4 \left(\begin{array}{cccc} -\frac{13}{128} & & & \\ & -\frac{13}{128} & \ell = 1, j = 1/2 & \\ & & -\frac{7}{384} & \ell = 1, j = 3/2 \\ & & & -\frac{7}{384} \\ & & & & -\frac{7}{384} \\ & & & & & -\frac{7}{384} \\ & & & & & & -\frac{7}{384} \\ & & & & & & & -\frac{7}{384} \end{array} \right) \quad (2.42)$$

2.2.5 Cálculo de V_D

De nuevo, se desacopla la parte de espín. Utilizando que $V_D \sim \delta(\mathbf{r})$,

$$\langle 2\ 0\ 0|V_D|2\ 0\ 0\rangle = \frac{\hbar^2 e^2}{8m^2 c^2 \varepsilon_0} \underbrace{|\varphi_{200}(\mathbf{r} = \mathbf{0})|^2}_{1/8\pi a_0^3} = \frac{1}{16} mc^2 \alpha^4 \quad (2.43)$$

Para $l = 1$ tenemos:

$$\begin{aligned} \langle 210|V_D|210\rangle &\propto \iint R_{21}^*(r) Y_1^{0*}(\Omega) \delta(\mathbf{r}) R_{21}(r) Y_1^0(\Omega) dV \propto \\ &\propto |\varphi_{210}(\mathbf{0})|^2 = 0 \end{aligned} \quad (2.44)$$

Obtenemos la siguiente matriz:

$$V_D = mc^2\alpha^4 \begin{pmatrix} \frac{1}{16} & & & \\ & \frac{1}{16} & & \\ & & 0 & \\ & & & 0 \\ & & & & 0 \\ & & & & & 0 \\ & & & & & & 0 \end{pmatrix} \quad \ell = 0, j = 1/2 \quad \ell = 1, j = 1/2 \quad \ell = 1, j = 3/2 \quad (2.45)$$

2.2.6 Cálculo de V_{SO}

Este término presenta mayor complejidad, al no desacoplarse por completo.

$\ell = 0$ De manera similar a lo visto en la subsección 2.1.3, el término es nulo por no haber órbita.

$\ell = 1, j = 1/2$ Calculamos V_{SO} en $|2 1 1/2 1/2\rangle$, por ejemplo

$$\begin{aligned} \langle 2 1 1/2 1/2 | \text{cte} \cdot f(r) \frac{1}{2} (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) | 2 1 1/2 1/2 \rangle &= \\ &= \text{cte} \cdot (-\hbar^2) \langle 2 1 1/2 1/2 | \frac{1}{r^3} | 2 1 1/2 1/2 \rangle \stackrel{\text{like } V_m}{=} \\ &= \text{cte} \cdot (-\hbar^2) \langle 2 1 0 | \frac{1}{r^3} | 2 1 0 \rangle = \\ &= -\frac{1}{48} mc^2 \alpha^4 \end{aligned} \quad (2.46)$$

⁷ Basándonos en los autovalores de los operadores.

donde se ha utilizado⁷ que

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) | 2 1 1/2 1/2 \rangle &= \\ &= \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) - 1(1+1) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \right] \hbar^2 | 2 1 1/2 1/2 \rangle \end{aligned} \quad (2.47)$$

$\ell = 1, j = 3/2$ De manera similar al caso anterior,

$$\begin{aligned} \langle 2 1 3/2 m | \text{cte} \cdot \underbrace{\frac{1}{r^3} \frac{1}{2} (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2)}_{\frac{1}{2} \left(\frac{15}{4} - 2 - \frac{3}{4} \right) \hbar^2} | 2 1 3/2 m \rangle &= \\ &= \dots = \frac{1}{96} mc^2 \alpha^4 \end{aligned} \quad (2.48)$$

Resultado La matriz obtenida es:

$$V_{SO} = mc^2\alpha^4 \begin{pmatrix} 0 & & & \\ 0 & \ell = 1, j = 1/2 & & \\ & -\frac{1}{48} & & \\ & & -\frac{1}{48} & \ell = 1, j = 3/2 \\ & & & \frac{1}{96} \\ & & & & \frac{1}{96} \\ & & & & & \frac{1}{96} \\ & & & & & & \frac{1}{96} \end{pmatrix} \quad (2.49)$$

2.2.7 Conclusión

La matriz de perturbación resultante, tras sumar V_m , V_D y V_{SO} , queda:

$$V = \frac{1}{128}mc^2\alpha^4 \begin{pmatrix} -5 & & & \\ -5 & \ell = 1, j = 1/2 & & \\ & -5 & & \ell = 1, j = 3/2 \\ & & -5 & \\ & & & -1 \\ & & & & -1 \\ & & & & & -1 \\ & & & & & & -1 \end{pmatrix} \quad (2.50)$$

Notar la simetría oculta, las dos primeras cajas son iguales.

3

Método variacional en el litio (3.1)

Calcule con el método de variaciones una cota superior a la energía del nivel fundamental del átomo de Li con una función prueba cuya parte espacial sea $\varphi(\mathbf{r}_1; \alpha)\varphi(\mathbf{r}_2; \alpha)\varphi(\mathbf{r}_3; \alpha)$, con α un parámetro adimensional. Si el valor experimental es -203.5 eV , ¿es correcto su cálculo? ¿Por qué?

Tenemos que

$$\varphi(\vec{\mathbf{r}}, \alpha) = \left(\frac{\alpha^3}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-\alpha r/a_0} \quad (3.1)$$

con $\varphi_{100}(\mathbf{r})$ autoestado de $\frac{-\hbar^2}{m}\nabla^2 - \frac{\alpha e^2}{r}$. Podemos expresar el hamiltoniano del sistema como

$$\mathcal{H} = T_1 + T_2 + T_3 + V_1 + V_2 + V_3 + V_{12} + V_{23} + V_{31} \quad (3.2)$$

Como función prueba, emplearemos $\psi = \varphi(\mathbf{r}_1, \alpha)\varphi(\mathbf{r}_2, \alpha)\varphi(\mathbf{r}_3, \alpha)$.

Hallamos T_1 (las otras dos son idénticas) con ayuda del teorema del virial (figura 3.1).

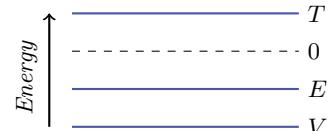


Figura 3.1: Teorema del virial

$$\begin{aligned} \langle T_1 \rangle &= \langle \varphi(\mathbf{r}_1, \alpha) | T_1 | \varphi(\mathbf{r}_1, \alpha) \rangle \underbrace{\langle \varphi(\mathbf{2}) | \varphi(\mathbf{2}) \rangle}_{=1} \underbrace{\langle \varphi(\mathbf{3}) | \varphi(\mathbf{3}) \rangle}_{=1} = \\ &\stackrel{\text{virial}}{=} \frac{1}{2} \frac{e^2}{a_0} \alpha^2 \end{aligned} \quad (3.3)$$

como hay tres términos $\langle T_i \rangle$ obtengo el triple de este resultado. Para los potenciales $\langle V_i \rangle$,

$$\begin{aligned} \langle V_1 \rangle &= \langle \varphi(\mathbf{r}_1, \alpha) | V_1 | \varphi(\mathbf{r}_1, \alpha) \rangle 1 \cdot 1 = \\ &\stackrel{\text{virial}}{=} -\frac{e^2}{a_0} \alpha^1 Z \end{aligned} \quad (3.4)$$

y para los términos cruzados, como ya se vió¹,

¹ Vete a saber donde

$$\begin{aligned} \langle V_{12} \rangle &= \langle \varphi(\mathbf{r}_1, \alpha) \varphi(\mathbf{r}_2, \alpha) | V_{12} | \varphi(\mathbf{r}_1, \alpha) \varphi(\mathbf{r}_2, \alpha) \rangle = \\ &= \dots = \frac{5}{8} \frac{e^2}{a_0} \alpha^1 \end{aligned} \quad (3.5)$$

Si sumamos todo obtenemos

$$\langle \mathcal{H} \rangle_{\psi(\alpha)} = 3 \frac{e^2}{a_0} \left(\frac{\alpha^2}{2} - Z\alpha + \frac{5}{8}\alpha \right) \geq E_0 = -203.5 \text{ eV}, \quad \forall \alpha \quad (3.6)$$

El mínimo está en $\alpha = Z - 5/8$, que en el litio ($Z = 3$) resulta en -230.1 eV. Vemos que el resultado es menor que la energía mínima del sistema, por lo que está mal.

Esto se debe a que hemos utilizado una función que no es antisimétrica, a pesar de ser los electrones fermiones.

4

Acople de dos electrones (3.2)

Calcule la función de ondas de dos electrones en la configuración $(2p)(3p)$ acoplados a un momento angular total $L = 2, M_L = 2$ y con espín total $S = 1, M_S = -1$. ¿Pueden acoplarse a $L = 1, M_L = 1$ con $S = 0, M_S = 0$? Si es así, calcule su función de ondas. Si ambos electrones están en la configuración $(2p)^2$, ¿pueden obtenerse los resultados anteriores?

Tenemos una función de ondas global

$$\psi = |(2p)(3p)LSM_L M_S\rangle = |(2p)(3p) \ 2 \ 1 \ +2 \ -1\rangle \quad (4.1)$$

Utilizamos la tabla de Clebsch-Gordan para la parte espacial¹ y la de espín², y obtenemos

$$\psi = \underbrace{+1}_{\text{C.G.}} \cdot R_{2p}(\mathbf{r}_1) Y_1^{+1}(\Omega_1) \cdot R_{3p}(\mathbf{r}_2) Y_1^{+1}(\Omega_2) \otimes \underbrace{+1}_{\text{C.G.}} \cdot |-1\rangle_1 |-2\rangle_2 \quad (4.2)$$

Notar como los términos radial y angular no son separables ³.

La parte espacial no es simétrica ni antisimétrica, así que sumándole y restándole su transposición ($1 \leftrightarrow 2$) podemos simetrizarla o antisimetrizarla a placer. Como su transposición es ortogonal, el factor de normalización será $\frac{1}{\sqrt{2}}$. La parte de espín es simétrica, por lo que necesitamos una parte espacial antisimétrica:

$$\begin{aligned} \psi = & \frac{1}{\sqrt{2}} \left[R_{2p}(1) Y_1^{+1}(1) \cdot R_{3p}(2) Y_1^{+1}(2) - \right. \\ & \left. - R_{2p}(2) Y_1^{+1}(2) \cdot R_{3p}(1) Y_1^{+1}(1) \right] \otimes |-1\rangle_1 |-2\rangle_2 \end{aligned} \quad (4.3)$$

Si en cambio nos dan una función de ondas

$$\psi' = |(2p)^2 LSM_L M_S\rangle = |(2p)^2 \ 2 \ 1 \ +2 \ -1\rangle \quad (4.4)$$

Ya no podremos antisimetrizar la parte espacial, ya que es completamente simétrica. Su transposición es la misma función, y si se la restamos obtendríamos $\psi' = 0$.

Esta función ya no permite el acople, ya que la función sería nula ($\Psi = 0$) o violaría el postulado de simetrización al ser simétrica sobre fermiones.

¹ Estamos acoplando dos momentos angulares $1 \otimes 1$. Queremos pasar de la base $\ell_1 = 1, \ell_2 = 1$ (dos orbitales p) a la base $L = 2, M_L = 2$. Si consultamos la tabla $1 \otimes 1$, vemos que el coeficiente es simplemente la unidad:

		2
		2
-1	-1	1

² Estamos acoplando dos momentos angulares $1/2 \otimes 1/2$. Queremos pasar de la base $s_1 = 1/2, s_2 = 1/2$ (dos electrones) a la base $S = 1, M_S = -1$. Si consultamos la tabla $1/2 \otimes 1/2$, vemos que el coeficiente es simplemente la unidad:

		1
		-1
-1/2	-1/2	1

³ Esto es inseparable, va con esposas, como Mario Conde. Bueno, Mario Conde lo dudo.



5

Momento angular del nivel fundamental (3.3)

Suponga dos electrones en una configuración $2p^2$. ¿Cuál es la degeneración de esta configuración? ¿Cuál es la degeneración de cada uno de los niveles obtenidos en acoplamiento LS? Calcule, en esta configuración, una función de ondas con $J = 0$ y otra con $J = 2$ y $M = +2$.

Tenemos una función de ondas del tipo $(2p)^2$, con $J = 0$ (por lo que $M = 0$) o con $J = 2, M = +2$. De los cuatro números cuánticos sólo se dan dos en el enunciado, por lo que quizás halla varias funciones de onda. Hacemos una tabla¹ de acoplamiento L-S:

L	S	J
2_S	0_A	2
1_A	1_S	0, 1, 2
0_S	0_A	0

Tenemos dos funciones de onda para cada enunciado, las dos primeras filas valen para $J = 2, M = +2$ y las dos últimas para $J = 0, M = 0$.

La más simple es el “tope de la escalera”, $2 \otimes 0$ para dar $J = 2, M = +2$. El coeficiente de Clebsch-Gordan correspondiente² es la unidad:

$$\begin{aligned} \Psi &= +1 \underbrace{F_{(2p)^2} {}_2^{+2}(\mathbf{1}, \mathbf{2})}_{R_{2p} \mathbf{1} Y_1^1(\mathbf{1}) R_{2p}(\mathbf{2}) Y_1^1(\mathbf{2})} |0, 0\rangle = \\ &= \text{sim} \otimes \text{antisim} = \text{antisim} \quad \checkmark \end{aligned} \quad (5.1)$$

A continuación, resolvemos el caso $1 \otimes 1$ para dar de nuevo $J = 2, M = +2$. La tabla de Clebsch-Gordan nos da un coeficiente unitario de nuevo:

$$\begin{aligned} |(2p)^2 {}_L {}_S {}_J {}_M {}^{\circled2}\rangle &= +1 \cdot F_{(2p)^2} {}_1^{+1}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) |1 {}^{\circled1} + 1\rangle = \\ &= \text{antisim} \otimes \text{sim} = \text{antisim} \quad \checkmark \end{aligned} \quad (5.2)$$

Notar como las componentes marcadas en rojo a ambos lados de la ecuación suman lo mismo. Esto debería ocurrir siempre.

La función espacial es simétrica en este caso³.

¹ Se descartan las combinaciones que imposibilitan una función de ondas global antisimétrica.

² Si se consulta una tabla se verá que no existe por ser obvio

Recordar que la notación $F_{(2p)^2} {}_L^{M_L}$ tiene el significado de $F_{\ell\ell'} |M_L L\rangle(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$, con F la función espacial correspondiente (parte radial y angular).

³ Se tiene

$$\begin{aligned} F_{(2p)^2} {}_1^{+1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} R_{2p}(\mathbf{1}) Y_1^{+1}(\mathbf{1}) R_{2p}(\mathbf{2}) Y_1^0(\mathbf{2}) - \\ &\quad - \frac{1}{\sqrt{2}} R_{2p}(\mathbf{2}) Y_1^0(\mathbf{2}) R_{2p}(\mathbf{1}) Y_1^{+1} \end{aligned}$$

A continuación, consideremos el caso $0 \otimes 0$ para dar $J = 0, M = 0$. Se tiene de nuevo un Clebsch-Gordan unitario.

$$\begin{aligned} |(2p)_L^0 S_J^0 M_0^0\rangle &= +1 \cdot F_{(2p)^2} {}_0^0(\mathbf{1}, \mathbf{2}) |0 0\rangle = \\ &= \text{sim} \otimes \text{antisim} = \text{antisim} \checkmark \end{aligned} \quad (5.3)$$

Se puede comprobar que el factor $F_{(2p)^2} {}_0^0$ es par expandiéndolo:

$$\begin{aligned} F_{(2p)^2} {}_0^0 &= \frac{+1}{\sqrt{3}} R_{2p}(\mathbf{1}) Y_1^1(\mathbf{1}) R_{2p}(\mathbf{2}) Y_1^{-1}(\mathbf{2}) - \\ &\quad - \frac{1}{\sqrt{3}} R_{2p}(\mathbf{1}) Y_1^0(\mathbf{1}) R_{2p}(\mathbf{2}) Y_1^0(\mathbf{2}) + \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{3}} R_{2p}(\mathbf{1}) Y_1^{-1}(\mathbf{1}) R_{2p}(\mathbf{2}) Y_1^1(\mathbf{2}) \end{aligned} \quad (5.4)$$

donde se han utilizado la fila correspondiente de los coeficientes de Clebsch-Gordan correspondientes⁴ en los índices marcados en rojo.

Por último, resolvemos el $1 \otimes 1$ para dar $J = 0, M = 0$ (se omiten los otros dos). En este caso, el coeficiente de Clebsch-Gordan ya no es trivial⁵:

$$\begin{aligned} |(2p)_L^1 S_J^1 M_0^0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} F_{(2p)^2} {}_1^1 |1 -1\rangle - \\ &\quad - \frac{1}{\sqrt{3}} F_{(2p)} {}_1^0 |1 0\rangle + \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{3}} F_{(2p)^2} {}_1^1 |1 +1\rangle - \end{aligned} \quad (5.5)$$

Nuevamente, sustituímos en los círculos rojos las filas de la tabla de Clebsch-Gordan. Cada una de las F se puede volver a sustituir utilizando la tabla de Clebsch-Gordan, y se obtiene que las son todas antisimétricas. De igual manera, todos los spinores son simétricos, por lo que la función de ondas total es antisimétrica, como se deseaba.

⁴ Utilizamos la tabla $1 \otimes 1$, y obtenemos

		2	1	0
		0	0	0
+1	-1	1/6	1/2	1/3
0	0	2/3	0	-1/3
-1	+1	1/6	-1/2	1/3

Luego los coeficientes son $1/3, -1/3$ y $1/3$. Para los círculos rojos empleamos las dos filas de la izquierda, $\begin{smallmatrix} +1 & -1 \\ 0 & 0 \\ -1 & +1 \end{smallmatrix}$.

⁵ Hay que consultar una tabla $1 \otimes 1$, y pasar a $|0 0\rangle$. Son los mismos coeficientes que en el último caso, $1/3, -1/3$ y $1/3$.

6

Incertidumbre en el oscilador armónico (4.1)

Calcule, con ayuda de los operadores de creación y destrucción, el producto de incertidumbre $\Delta X \Delta P$ para el autoestado n -ésimo del oscilador armónico unidimensional.

Tenemos que

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{X} + i\hat{P}) \quad (6.1)$$

$$a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{X} - i\hat{P}) \quad (6.2)$$

Necesitamos calcular $(\Delta X \Delta P)^2 = (\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2)(\langle P^2 \rangle - \langle P \rangle^2)$, donde $X = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\hat{X}$ y $P = \sqrt{m\hbar\omega}\hat{P}$. Calculamos las dos primeras integrales (los $\langle a \rangle$) despejando X, P en función de a, a^\dagger :

$$\langle n|X|n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \left(\underbrace{\langle n|a^\dagger|n\rangle}_{=\langle n|n+1\rangle=0} + \underbrace{\langle n|a|n\rangle}_{=\langle n|n-1\rangle=0} \right) \frac{1}{\sqrt{2}} = 0 \quad (6.3)$$

$$\langle n|P|n\rangle = \sqrt{m\hbar\omega} \left(\underbrace{\langle n|a^\dagger|n\rangle}_{=\langle n|n+1\rangle=0} - \underbrace{\langle n|a|n\rangle}_{=\langle n|n-1\rangle=0} \right) \frac{1}{\sqrt{2}} = 0 \quad (6.4)$$

Utilizando $[a, a^\dagger] = 1$ deducimos que $aa^\dagger - a^\dagger a = 1$, y por tanto $aa^\dagger = 1 + a^\dagger a = 1 + N$. De ahí deducimos que

$$\langle n|X^2|n\rangle = \dots = \frac{\hbar}{2m\omega}(1 + 2n) \quad (6.5)$$

$$\langle n|P^2|n\rangle = \dots = \frac{m\hbar\omega}{2}(1 + 2n) \quad (6.6)$$

con el mismo procedimiento que antes. Finalmente,

$$\Delta X \Delta P = \frac{\hbar}{2}(1 + 2n) \quad (6.7)$$

7

Elementos de matriz del hidrógeno (4.2)

Calcule en el átomo de hidrógeno el elemento de matriz $\langle 1\ 0\ 1/2\ 1/2\ +1/2 | r_0^1 | 2\ 1\ 1/2\ 3/2\ +1/2 \rangle$ donde los kets indican los elementos $|n\ \ell\ s\ j\ m\rangle$.

De manera explícita, los kets pueden escribirse como

$$|1\ 0\ 1/2\ 1/2\ +1/2\rangle = \underbrace{\varphi_{100}(\mathbf{r})}_{\text{C.G.}} |1/2\ +1/2\rangle \quad (7.1)$$

$$|2\ 1\ 1/2\ 3/2\ +1/2\rangle = \underbrace{\sqrt{\frac{1}{3}} \varphi_{211}(\mathbf{r})}_{\text{C.G.}} |1/2\ -1/2\rangle + \underbrace{\sqrt{\frac{2}{3}} \varphi_{210}(\mathbf{r})}_{\text{C.G.}} |1/2\ +1/2\rangle \quad (7.2)$$

En el caso no trivial se ha empleado la tabla $1 \otimes 1/2$. Con los elementos desarrollados, pasamos a calcular el elemento de matriz (recordar que $r_0^1 = z$):

$$\begin{aligned} \langle \cdots | r_0^1 | \cdots \rangle &= \sqrt{\frac{1}{3}} \langle \varphi_{100} | r_0^1 | \varphi_{211} \rangle \underbrace{\langle 1/2\ +1/2 | 1/2\ -1/2 \rangle}_{=0} + \\ &+ \sqrt{\frac{2}{3}} \langle \varphi_{100} | r_0^1 | \varphi_{210} \rangle \underbrace{\langle 1/2\ +1/2 | 1/2\ +1/2 \rangle}_{=1} = \quad (7.3) \\ &= \sqrt{\frac{2}{3}} \langle \varphi_{100} | r_0^1 | \varphi_{210} \rangle \end{aligned}$$

Vemos que la integral, a priori, no es nula:

- Tenemos que $\langle \varphi_{100} | r_0^1 | \varphi_{210} \rangle$ cumple $0 \in \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} = \{0, 1, 2\}$.
- También se cumple para $\langle \varphi_{100} | r_0^1 | \varphi_{210} \rangle$ que $0 = 0 + 0$.

Si se incumpliera una sola de estas reglas no necesitaríamos hacer la integral, pero no ha habido suerte.

Notando que $r_0^1 = z = r\sqrt{\frac{4\pi}{3}}Y_1^0(\Omega)$, realizamos la integral:

$$\begin{aligned} \langle \phi_{100} | r_0^1 | \phi_{210} \rangle &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_0^\infty R_{10}^*(r) r R_{21}(r) r^2 dr \underbrace{\int_{4\pi} Y_0^{0*}(\Omega) Y_1^0(\Omega) Y_1^0(\Omega) d\Omega}_{1/\sqrt{4\pi}} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}} \int_0^\infty \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{-r/a_0} r \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{\sqrt{3}a_0} e^{\frac{-r}{2a_0}} r^2 dr = \dots \end{aligned} \quad (7.4)$$

La integral de los armónicos esféricos resulta $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$, puede consultarse en tablas o notarse que es una integral de normalización¹.

¹ Se tiene que $Y_0^0 = \text{cte.} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$, y que $Y_1^0 = Y_1^{0*}$.

$$\begin{aligned} \dots &= \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1}{a_0^3} \frac{1}{a_0} \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{1}{2^{3/2}} \int_0^\infty r^4 \exp\left(\frac{-3}{2} \frac{r}{a_0}\right) = \\ &= \frac{\sqrt{2}}{2 \cdot 3a_0^4} \times 24 \cdot \left(\frac{2a_0}{3}\right)^5 = \sqrt{2} \frac{2^7}{3^5} a_0 \end{aligned} \quad (7.5)$$

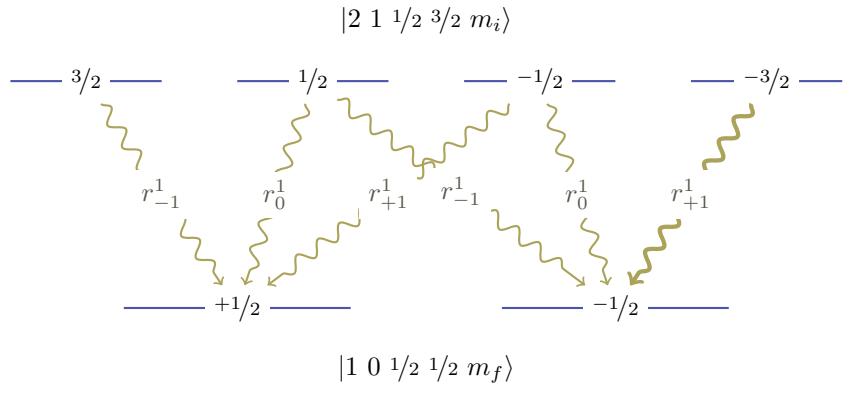
donde se ha utilizado que $\int r^4 e^{-ar} dr = \frac{24}{a^5}$. Notar que aún es necesario multiplicar la integral por $2/3$, debido a los coeficientes de (7.3).

Con ayuda del elemento de matriz anterior y las tablas de Clebsch-Gordan calcule los elementos (no nulos) de matriz siguientes:

$$\begin{aligned} &\langle 1 0 1/2 1/2 m_f | r_0^1 | 2 1 1/2 3/2 m_i \rangle \\ &\langle 1 0 1/2 1/2 m_f | r_{+1}^1 | 2 1 1/2 3/2 m_i \rangle \\ &\langle 1 0 1/2 1/2 m_f | r_{-1}^1 | 2 1 1/2 3/2 m_i \rangle \end{aligned}$$

para cada posible pareja m_f, m_i .

Las posibles transiciones son:



Notar como las transiciones siempre cumplen $m_i + \zeta = m_f$ con ζ el subíndice del tensor r_ζ^1 . Las demás transiciones no lo cumplen y se han omitido.

Calculamos, a modo de ejemplo, el elemento de matriz correspondiente a la transición marcada con la línea gruesa:

$$\langle 1 0 1/2 1/2 -1/2 | r_{+1}^1 | 2 1 1/2 3/2 -3/2 \rangle = \dots \quad (7.6)$$

El teorema de Wigner-Eckart nos dice que podemos relacionar esta integral y la ya realizada mediante los coeficientes de Clebsch-Gordan (*nuevo y ya calculado*):

$$\begin{aligned} \langle 1 0 1/2 1/2 -1/2 | r_{+1}^1 | 2 1 1/2 3/2 -3/2 \rangle &= (3/2 -3/2 1 +1 | 1/2 -1/2) \cdot \\ &\quad \cdot \langle 1/2 | r^1 | 3/2 \rangle \end{aligned} \quad (7.7)$$

$$\begin{aligned} \langle 1 0 1/2 1/2 1/2 | r_0^1 | 2 1 1/2 3/2 1/2 \rangle &= (3/2 1/2 1 0 | 1/2 1/2) \cdot \\ &\quad \cdot \langle 1/2 | r^1 | 3/2 \rangle \end{aligned} \quad (7.8)$$

donde los paréntesis indican coeficientes de Clebsch-Gordan; por ejemplo $(3/2 -3/2 1 +1 | 1/2 -1/2)$ es el coeficiente de Clebsch-Gordan que acopla dos **momentos angulares** $3/2$ y 1 de **componentes** $-3/2$ y $+1$, para dar un momento total $1/2$ con tercera componente $-1/2$.²

Sustituyendo los Clebsch-Gordan correspondientes en las ecuaciones obtenemos

$$\langle \text{new} | r_{+1}^1 | \text{new} \rangle = \sqrt{\frac{1}{2}} \langle 1/2 | r^1 | 3/2 \rangle \quad (7.9)$$

$$\langle \text{old} | r_0^1 | \text{old} \rangle = -\sqrt{\frac{1}{3}} \langle 1/2 | r^1 | 3/2 \rangle = \frac{\sqrt{2} \cdot 2^8}{3^6} a_0 \quad (7.10)$$

Dividiendo ambas ecuaciones encontramos que

$$\begin{aligned} \langle \text{new} | r_{+1}^1 | \text{new} \rangle &= -\sqrt{\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{3}{1}} \frac{\langle 1/2 | r^1 | 3/2 \rangle}{\langle 1/2 | r^1 | 3/2 \rangle} \langle \text{old} | r_{+1}^1 | \text{old} \rangle = \\ &= -\frac{\sqrt{3} \cdot 2^7}{3^6} a_0 \end{aligned} \quad (7.11)$$

Procediendo de manera análoga es posible calcular todos los elementos no nulos restantes.

² Consultando la tabla $3/2 \times 1$, vemos que el valor buscado es

		5/2	3/2	1/2
		-1/2	-1/2	-1/2
	+1/2	-1	3/10	8/15
	-1/2	0	3/5	-1/15
	-3/2	+1	1/10	-2/5

El del primer elemento de matriz visto está en otro recuadro.

8

Esquema de niveles del carbono (4.4)

Dibuje el esquema de niveles de la configuración fundamental $1s^2 2s^2 2p^2$ y de la excitada $1s^2 2s^2 2p^1 3p^1$ del átomo de carbono. Indique las transiciones dipolares eléctricas posibles entre los niveles de ambas configuraciones.

En el nivel inferior se tienen dos orbitales p de momento angular orbital $\ell = 1$, de forma que $\ell = 1 \otimes 1 = 0_S, 1_A, 2_S$ y $S = 0_A, 1_S$. Como ambos electrones están en el mismo nivel energético, no podemos simetrizar y antisimetrizar la parte espacial a placer y sólo son posibles las combinaciones simétricas.

Si ordenamiento, por el principio de Hund, sería $^3P, ^1D, ^1S$ listando de menor a mayor energía¹.

De forma similar, en el nivel superior obtenemos $^3P, ^1P$.

Por otra parte, cada triplete 3P está subdividido en tres subniveles $^3P_0, ^3P_1$ y 3P_2 , que se ordenan de forma que la J sea creciente con la energía (tercera regla de Hund) por estar la capa incompleta menos que semillena (multiplete normal).²

Veamos las transiciones a distinto nivel de simplificación del hamiltoniano:

\mathcal{H}_0 A este nivel (partículas independientes) sólo hay dos estados y una transición, permitida por ser $\Delta\ell = 1$.

$$(c.c.)(2p)^1(3s)^1$$

$$(c.c.)(2p)^2$$

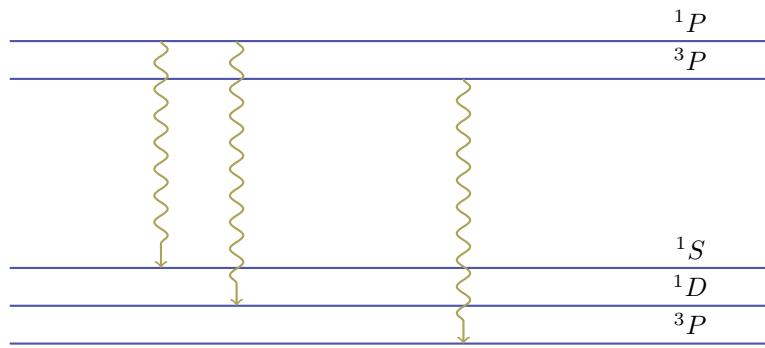
¹ Comenzamos por escribirlos en orden de mayor multiplicidad:

$$^3P, ^1D \text{ y } ^1S$$

Para deshacer el “empate” entre 1D y 1S , empleamos que para una multiplicidad dada el de mayor L es el menos energético, en este caso 1D tiene $L = 2$ frente a $L = 0$ de 1S .

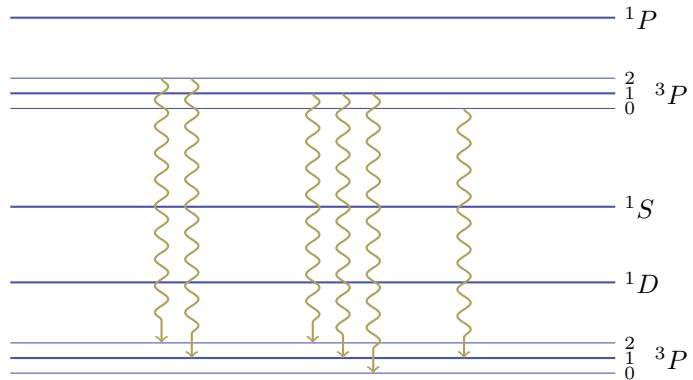
² Hay un poco de duda porque no hay una única capa incompleta, pero por analogía con los ejemplos simples es la distribución más razonable. En átomos más complicados no es imposible esperar un multiplete normal y obtener multipletes invertidos o incluso mezclas.

V Cuando introducimos la repulsión coulombiana el esquema de niveles se complica. Las únicas transiciones válidas son las de singlete a singlete y las de multiplete a multiplete, ya que el operador tensorial no transporta espín ($\Delta S = 0$). Además, hemos de cumplir $\ell_f \in \ell_i \otimes 1$.



V_{fine} No se muestran todas las posibles transiciones para no saturar el dibujo, sólo las que empiezan en 3P_i (que tienen momento angular $J = i \in \{0, 1, 2\}$). Notar que hemos de cumplir que $J_f \in J_i \otimes 1$:

- Si partimos de 3P_0 , con momento angular $J_i = 0$, sólo podemos acceder a los estados finales con $J_f \in 0 \otimes 1 = 1$.
- Para 3P_1 estamos limitados a $J_f \in 1 \otimes 1 = \{0, 1, 2\}$.
- En 3P_2 se tiene $J_f \in 2 \otimes 1 = \{1, 2, 3\}$. Notar que no hay ningún estado en el triplete inferior con $J = 3$, y que no podemos acceder a $J = 0$.



9

Enero, 2016 (1)

Un electrón se encuentra en un pozo de potencial de paredes impenetrables en la región $x \in (0, L)$, $y \in (0, L)$, $z \in (0, L/10)$. Hay, además, una perturbación $W = V(x, y, z)S_z/\hbar$ donde $V(x, y, z) = V_0$ en la región $x \in (0, L)$, $y \in (L/2, L)$, $z \in (0, L/10)$. Calcule en primer orden de perturbaciones la corrección a la energía del nivel fundamental y del primer nivel excitado.

Nivel fundamental

Siendo $\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}$ los autoestados de un pozo de potencial cuadrado 1D, el estado fundamental de este pozo será $|111\rangle = \varphi_1(x) \otimes \varphi_1(y) \otimes \varphi_1(z)$.

Calculamos la perturbación, teniendo en cuenta la degeneración del nivel debida al espín:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \langle 111\pm | W | 111\pm \rangle = \langle 111 | V_0 | 111 \rangle \langle \pm | S_z / \hbar | \pm \rangle \\ &= V_0 \langle 11 | 11 \rangle \underbrace{\langle 1 | \vartheta(L/2) | 1 \rangle}_{=1/2} \cdot \frac{1}{\hbar} \langle \pm | S_z | \pm \rangle \end{aligned} \quad (9.1)$$

donde ϑ es la función escalón y se ha utilizado que la función de ondas está normalizada.¹

Como S_z es $\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix}$ obtenemos que

$$\begin{pmatrix} \langle 111+ | W | 111+ \rangle & \langle 111+ | W | 111- \rangle \\ \langle 111- | W | 111+ \rangle & \langle 111- | W | 111- \rangle \end{pmatrix} = \frac{V_0}{4} \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix} \quad (9.2)$$

Los autovalores de la diagonal son las correcciones a la energía, así que obtenemos que la energía se desdobra en dos niveles, uno con $E = E_1 + V_0/4$ y otro con $E = E_1 - V_0/4$.

Primer excitado

La energía del sistema es, por ser un pozo cuadrado de potencial,

$$E = n_1^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} + n_2^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} + n_3^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m(L/10)^2}, \quad n_i \in \mathbb{N}/\{0\} \quad (9.3)$$

¹ No integramos en todo el espacio sino únicamente en $y \in (L/2, L)$, ya que la perturbación sólo existe en dicha región. La simetría de la función de ondas hace que la integral de sólo una mitad sea 1/2 del valor en todo el espacio, 1.

En unidades de $\frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$, obtenemos

E	n_1	n_2	n_3
$1 + 1 + 1 \cdot 100 = 102$	1	1	1
$2 + 1 + 1 \cdot 100 = 103$	2	1	1
$1 + 2 + 1 \cdot 100 = 103$	1	2	1
$3 + 1 + 1 \cdot 100 = 104$	3	1	1
$1 + 3 + 1 \cdot 100 = 104$	1	3	1
$2 + 2 + 1 \cdot 100 = 104$	2	2	1
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

Vemos que el nivel fundamental tiene degeneración dos debido a la dimensión del problema, además de seguir teniendo la degeneración debida al espín. Notamos que los elementos de matriz $\langle ij|V_0|ji\rangle = 0$ por la ortogonalidad² de los elementos de la base; utilizando los resultados anteriores con S_z obtenemos una matriz similar para el subespacio de degeneración, puramente diagonal:

$$\frac{V_0\hbar}{4} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -1 & & \\ & & 1 & \\ & & & -1 \end{pmatrix} \quad (9.4)$$

Se ha utilizado que $\langle ij\pm|W|ij\pm\rangle = V_0 \langle ij|ij\rangle \langle \pm|S_z/\hbar|\pm\rangle = V_0 \langle \pm|S_z/\hbar|\pm\rangle$. Nuevamente obtenemos un desdoblamiento de los niveles, pero en este caso los cuatro estados sólo se desdoblaron en dos, no eliminándose completamente la degeneración.

² Si bien $\langle ij|V_0|ji\rangle = 0$ a priori no es nulo porque no estamos integrando a todo el espacio, podemos descomponerlo como $\langle ij|V_0|ji\rangle = \langle i|j\rangle \langle i|V_0|j\rangle = 0 \cdot \underbrace{\langle i|V_0|j\rangle}_{\neq 0} = 0$

10

Enero, 2016 (2)

Explique que son las integrales directas y de intercambio en el átomo de helio.

Ver página 36.

Sabiendo que la diferencia de energías entre los términos 1S y 3S de la configuración $(1s)(2s)$ del átomo de helio son 0.78 eV, ¿cuánto vale la integral de intercambio en este caso?

La energía de un nivel es

$$E = E_{n\ell} + E_{n'\ell'} + \Delta(n\ell, n'\ell', L, S) \quad (10.1)$$

donde $\Delta = D \pm C$. El signo depende del observable S ,¹ por lo que se obtiene

$$E_{^1S} = E_{11} + E_{21} + D(1121L) + C(1121L) \quad (10.2)$$

$$E_{^3S} = E_{11} + E_{21} + D(1121L) - C(1121L) \quad (10.3)$$

$$(10.4)$$

¹ Es positivo para $S = 0$ y negativo para $S = 1$

y por lo tanto $\Delta E(^1S, ^3S) = 0.78 \text{ eV} = 2C$, de donde obtenemos

$$C = 0.39 \text{ eV} \quad (10.5)$$

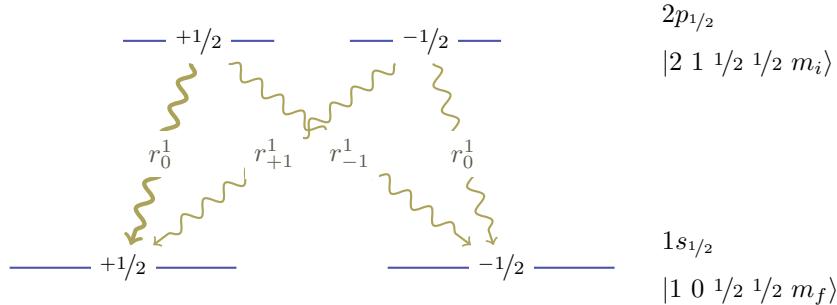
11

Enero, 2016 (3)

Calcule la vida media, en segundos, del nivel $2p_{1/2}$ del átomo de hidrógeno.

Del esquema de niveles (figura 11.1) podemos ver como la energía del hidrógeno entre los niveles $1s_{1/2}$ y $2p_{1/2}$ es significativamente mayor que la de las transiciones entre los niveles con $n = 2$, por lo que aún sin saber¹ que el nivel $2p_{1/2}$ es el de menor energía podemos notar que $\Lambda \sim k^3$ y aproximar todas las demás Λ a cero.

Ese nivel está doblemente degenerado, al igual que el fundamental, por el espín de la partícula. Obtenemos cuatro posibles transiciones desde $|n \ell s j m\rangle$ hasta $|n' \ell' s' j' m'\rangle$:



Efecto Lamb, obviamente

$$n=2 \quad \begin{array}{c} 2p_{3/2} \\ 2s_{1/2} \\ 2p_{1/2} \end{array}$$

$$2p_{1/2} \\ |2 1 1/2 1/2 m_i\rangle$$

$$n=1 \quad 1s_{1/2}$$

Figura 11.1: Primeros niveles del hidrógeno, estructura fina.

donde la ζ en r_ζ^1 proviene de la regla $m_f = m_i + \zeta$. Sabemos que m_i se corresponde al espín y no tiene que ver con el momento angular porque, como dice el subíndice del enunciado, $j = 1/2$.

Realizamos una integral (la transición marcada en linea gruesa en el diagrama), las demás nos las dará el teorema de Wigner-Eckart.

Desacoplamos los kets:

$$|2 1 1/2 1/2 + 1/2\rangle \stackrel{1 \otimes 1/2 \text{ CG}}{=} \sqrt{\frac{2}{3}}\varphi_{211}|- \rangle - \sqrt{\frac{1}{3}}\varphi_{210}|+\rangle \quad (11.1)$$

$$|1 0 1/2 1/2 + 1/2\rangle \stackrel{0 \otimes 1/2 \text{ CG}}{=} \varphi_{100}|+\rangle \quad (11.2)$$

De las dos integrales $\langle F | r_\zeta^1 | I \rangle$ correspondientes² aquella en la que el espín no es igual a ambos lados se anula, al salir este del elemento de

² $\langle a + b | W | c \rangle = \langle a | W | c \rangle + \langle b | W | c \rangle$

matriz y quedar $\langle +|-\rangle = 0$. En la otra obtenemos:

$$\langle \varphi_{100} + |r_0^1| \varphi_{210} + \rangle = \langle +|+\rangle \langle \varphi_{100} |r_0^1| \varphi_{210} \rangle = \frac{\sqrt{2} \cdot 2^7}{3^5} a_0 \quad (11.3)$$

Puede consultarse la resolución en el ejercicio 7. Recordar el factor $\sqrt{\frac{1}{3}}$ que llevaba el ket.

El teorema de Wigner-Eckart nos permite hallar la relación de este elemento de matriz ($\langle 1\ 0\ 1/2\ 1/2\ +1/2 | r_0^1 | 2\ 1\ 1/2\ 1/2\ +1/2 \rangle$) con los demás:

$$\langle 1\ 0\ 1/2\ 1/2\ +1/2 | r_0^1 | 2\ 1\ 1/2\ 1/2\ +1/2 \rangle = \underbrace{\langle 1/2\ +1/2\ 1\ 0 | 1/2\ +1/2 \rangle}_{-1/\sqrt{3}} \langle 1/2 | |r^1| |1/2 \rangle \simeq 0,43 a_0 \quad (11.4)$$

$$\langle 1\ 0\ 1/2\ 1/2\ -1/2 | r_{-1}^1 | 2\ 1\ 1/2\ 1/2\ +1/2 \rangle = \underbrace{\langle 1/2\ +1/2\ 1\ -1 | 1/2\ -1/2 \rangle}_{-\sqrt{\frac{2}{3}}} \langle 1/2 | |r^1| |1/2 \rangle \quad (11.5)$$

$$\langle 1\ 0\ 1/2\ 1/2\ +1/2 | r_{+1}^1 | 2\ 1\ 1/2\ 1/2\ -1/2 \rangle = \underbrace{\langle 1/2\ -1/2\ 1\ +1 | 1/2\ +1/2 \rangle}_{\sqrt{\frac{2}{3}}} \langle 1/2 | |r^1| |1/2 \rangle \quad (11.6)$$

$$\langle 1\ 0\ 1/2\ 1/2\ -1/2 | r_0^1 | 2\ 1\ 1/2\ 1/2\ -1/2 \rangle = \underbrace{\langle 1/2\ -1/2\ 1\ 0 | 1/2\ -1/2 \rangle}_{1/\sqrt{3}} \langle 1/2 | |r^1| |1/2 \rangle \quad (11.7)$$

Vemos que $\langle 1/2 | |r^1| |1/2 \rangle \simeq -0,745 a_0$, y por lo tanto

$$|\langle 1\ 0\ 1/2\ 1/2\ +1/2 | r_0^1 | 2\ 1\ 1/2\ 1/2\ +1/2 \rangle|^2 \simeq 0,185 a_0^2 \quad (11.8)$$

$$|\langle 1\ 0\ 1/2\ 1/2\ -1/2 | r_{-1}^1 | 2\ 1\ 1/2\ 1/2\ +1/2 \rangle|^2 \simeq 0,370 a_0^2 \quad (11.9)$$

$$|\langle 1\ 0\ 1/2\ 1/2\ +1/2 | r_{+1}^1 | 2\ 1\ 1/2\ 1/2\ -1/2 \rangle|^2 \simeq 0,370 a_0^2 \quad (11.10)$$

$$|\langle 1\ 0\ 1/2\ 1/2\ -1/2 | r_0^1 | 2\ 1\ 1/2\ 1/2\ -1/2 \rangle|^2 \simeq 0,185 a_0^2 \quad (11.11)$$

Como las transiciones son posibles únicamente con una coordenada, no hay que reagruparlas³.

Obtenemos

$$\begin{aligned} \Lambda &= \frac{1}{2} \sum_{ij} \Lambda_{ij} \simeq \frac{1}{2} \frac{4e^2}{3\hbar} k^3 \underbrace{(0,185 + 0,370 + 0,370 + 0,185)}_{\sum |\langle \star | r_i | \star \rangle|^2} a_0^2 = \\ &= \frac{2e^2}{3\hbar} k^3 a_0^2 \times 1,1 \text{ s} \end{aligned} \quad (11.12)$$

donde el $\frac{1}{2}$ proviene del número de estados iniciales. Realizando las sustituciones necesarias⁴ en sistema cegesimal⁵ se obtiene un valor $\tau = \Lambda^{-1} \simeq 1.6 \text{ ns}$, cercano al experimental.

³ Si una transición fuera posible con varios r_ζ^1 , sería necesario calcular $|\langle \star | r | \star \rangle|^2 = |\langle \star | r_{+1}^1 | \star \rangle|^2 + |\langle \star | r_0^1 | \star \rangle|^2 + |\langle \star | r_{-1}^1 | \star \rangle|^2$

⁴ Empleamos que la λ entre los niveles 1 y 2 del hidrógeno es 121 nm y que $k = \frac{2\pi}{\lambda}$.

⁵ Basta con utilizar MKS tras multiplicar Λ por un prefactor $\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$

12

Junio, 2015 (1)

Una partícula de masa m y espín 1 está sometida a un potencial central $V(r) = \frac{1}{2}kr^2$, con $k = \text{cte.}$, y a una perturbación

$$-\frac{p^4}{8m^3c^2} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \boldsymbol{\ell} \cdot \mathbf{s}$$

Calcule en primer orden de perturbaciones el número de niveles en los que se desdobra el primer nivel excitado y la separación entre ellos.

Recuerde que el primer nivel excitado del problema sin perturbar es una onda p ($\ell = 1$) con

$$R(r) = \frac{8}{3} \frac{\beta^{3/2}}{\pi^{1/4}} \beta r e^{-\frac{1}{2}\beta^2 r^2}$$

donde $\beta^4 = km/\hbar^2$.

La diferencia entre niveles perturbados no dependerá del primer sumando ($\sim p^4$) ya que sus elementos de matriz serán los mismos para todas las funciones del subespacio de degeneración (sólo varían en su m). Así pues, nos concentraremos en el segundo sumando:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \boldsymbol{\ell} \cdot \mathbf{s} &\sim \boldsymbol{\ell} \cdot \mathbf{s} \\ &\sim \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2) \end{aligned} \tag{12.1}$$

donde se ha utilizado que $J^2 = (\mathbf{L} + \mathbf{S})^2$ y que $\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} = \frac{1}{r} kr = k$. Vemos los posibles valores de $\boldsymbol{\ell} \cdot \mathbf{s}$ para las funciones de onda del subespacio de degeneración:

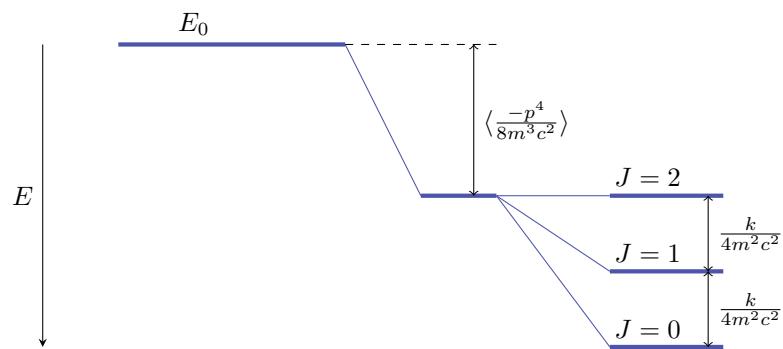
$J^2 \in 1 \otimes 1$	L^2	S^2	$\boldsymbol{\ell} \cdot \mathbf{s} = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2)$
0	1	1	$\frac{1}{2}(0 - 1 - 1) = -1$
1	1	1	$\frac{1}{2}(1 - 1 - 1) = -1/2$
2	1	1	$\frac{1}{2}(2 - 1 - 1) = 0$

La matriz de perturbación será

$$\langle \varphi_0 | \frac{-p^4}{8m^3c^2} | \varphi_0 \rangle \mathbb{I} - \frac{k}{2m^2c^2} \begin{pmatrix} +1 & & \\ & +1/2 & \\ & & 0 \end{pmatrix} \tag{12.2}$$

Obtenemos un desdoblamiento en tres niveles, con separación $\frac{1}{2} \frac{k}{2m^2c^2}$ entre ellos y degeneración¹ $2J + 1$:

¹ Por conmutar la perturbación con J_z



13

Junio, 2015 (2)

Escriba la función de onda de los electrones de un átomo de helio en la configuración $(1s)(2s)$ si uno de ellos apunta en la dirección \hat{x} y el otro en la dirección \hat{z} .

Notando que $|+\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle + |-\rangle)$, escribimos

$$\varphi_1 = \varphi_{100}(r, \Omega) |+\rangle \quad (13.1)$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_{200}(r, \Omega) (|+\rangle + |-\rangle) \quad (13.2)$$

Y obtenemos

$$\begin{aligned} \varphi_1(1) \otimes \varphi_2(2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_{100}(1) \varphi_{200}(2) |+\rangle_1 |+\rangle_2 + \\ &+ \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_{100}(1) \varphi_{200}(2) |+\rangle_1 |-\rangle_2 = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_{100}(1) \varphi_{200}(2) \left(\chi_1^1(1, 2) + \frac{\chi_1^0(1, 2)}{\sqrt{2}} + \frac{\chi_0^0(1, 2)}{\sqrt{2}} \right) \end{aligned} \quad (13.3)$$

donde se ha empleado la tabla de Clebsch-Gordan $1 \otimes 1$. Antisimetrizamos la función, como $\varphi_1 \perp \varphi_2$ la constante de normalización será simplemente $\sqrt{2}$:

$$\begin{aligned} \sqrt{2}\Psi &= \varphi_1(1) \otimes \varphi_2(2) - \varphi_1(2) \otimes \varphi_2(1) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_{100}(1) \varphi_{200}(2) \chi_1^1(1, 2) + \\ &+ \frac{1}{2} \varphi_{100}(1) \varphi_{200}(2) \chi_1^0(1, 2) + \\ &+ \frac{1}{2} \varphi_{100}(1) \varphi_{200}(2) \chi_0^0(1, 2) - \\ &- \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_{100}(2) \varphi_{200}(1) \chi_1^1(2, 1) - \\ &- \frac{1}{2} \varphi_{100}(2) \varphi_{200}(1) \chi_1^0(2, 1) - \\ &- \frac{1}{2} \varphi_{100}(2) \varphi_{200}(1) \chi_0^0(2, 1) \end{aligned} \quad (13.4)$$

¿Qué posibles valores y probabilidades pueden obtenerse si se mide el espín total?

Como tenemos Ψ en una base de espín total, no hay más que sumar los coeficientes al cuadrado. Las φ no son un problema, puesto que su módulo al cuadrado en todo es espacio está normalizado.

Las probabilidades de medir cada espinor serán:

$$P(\chi_0^0) = \left| \frac{1}{2\sqrt{2}} \right|^2 + \left| \frac{1}{2\sqrt{2}} \right|^2 = \frac{1}{4} \quad (13.5)$$

$$P(\chi_1^0) = \left| \frac{1}{2\sqrt{2}} \right|^2 + \left| \frac{1}{2\sqrt{2}} \right|^2 = \frac{1}{4} \quad (13.6)$$

$$P(\chi_1^1) = \left| \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{2}} \right|^2 + \left| \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{2}} \right|^2 = \frac{1}{2} \quad (13.7)$$

Calcule $\langle (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2 \rangle$

Hay tres integrales a calcular, ya que $(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2 = r_1^2 + r_2^2 - \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2$. Utilizamos la base desacoplada, y calculamos $\langle r_1^2 \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | r^2(1) | \Psi \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_{100}(1) \varphi_{200}(2) |+, 1\rangle |+, 2\rangle_x - \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_{100}(2) \varphi_{200}(1) |+, 2\rangle |+, 1\rangle_x \middle| r^2(1) \middle| \text{idem} \right\rangle = \\ &= \frac{1}{2} \left\langle \varphi_{100}^{(1)} \varphi_{200}^{(2)} |+, 1\rangle |+, 2\rangle_x \middle| r^2(1) \middle| \varphi_{100}^{(1)} \varphi_{200}^{(2)} |+, 1\rangle |+, 2\rangle_x \right\rangle - \\ &\quad - \frac{1}{2} \left\langle \varphi_{100}^{(1)} \varphi_{200}^{(2)} |+, 1\rangle |+, 2\rangle_x \middle| r^2(1) \middle| \varphi_{100}^{(2)} \varphi_{200}^{(1)} |+, 2\rangle |+, 1\rangle_x \right\rangle - \\ &\quad - \frac{1}{2} \left\langle \varphi_{100}^{(2)} \varphi_{200}^{(1)} |+, 2\rangle |+, 1\rangle_x \middle| r^2(1) \middle| \varphi_{100}^{(1)} \varphi_{200}^{(2)} |+, 1\rangle |+, 2\rangle_x \right\rangle + \\ &\quad + \frac{1}{2} \left\langle \varphi_{100}^{(2)} \varphi_{200}^{(1)} |+, 2\rangle |+, 1\rangle_x \middle| r^2(1) \middle| \varphi_{100}^{(2)} \varphi_{200}^{(1)} |+, 2\rangle |+, 1\rangle_x \right\rangle = \dots \end{aligned} \quad (13.8)$$

Obtenemos, como en la teoría, integrales iguales a parejas: la *integral de intercambio* (las cruzadas) y la *integral directa* (los términos directos). Realizamos las integrales directas:

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2} \left\langle \varphi_{100}^{(1)} \varphi_{200}^{(2)} |+, 1\rangle |+, 2\rangle_x \middle| r^2(1) \middle| \text{idem} \right\rangle = \\ &= \frac{1}{2} \left\langle \varphi_{100}^{(1)} \middle| r^2(1) \middle| \varphi_{100}^{(1)} \right\rangle \langle ++_x | ++_x \rangle \left\langle \varphi_{200}^{(2)} \middle| \varphi_{200}^{(2)} \right\rangle = \\ &= \langle r^2 \rangle_{100} \end{aligned} \quad (13.9)$$

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2} \left\langle \varphi_{100}^{(2)} \varphi_{200}^{(1)} |+, 2\rangle |+, 1\rangle_x \middle| r^2(1) \middle| \text{idem} \right\rangle = \\ &= \frac{1}{2} \left\langle \varphi_{200}^{(1)} \middle| r^2(1) \middle| \varphi_{200}^{(1)} \right\rangle \langle +_x + | +_x + \rangle \left\langle \varphi_{100}^{(2)} \middle| \varphi_{100}^{(2)} \right\rangle = \\ &= \langle r^2 \rangle_{200} \end{aligned} \quad (13.10)$$

¹ $\langle +_x + | +_x + \rangle = \langle +_x | +_x \rangle (1) \langle + | + \rangle (2) = 1$, por ejemplo.

donde el término de espines es la unidad¹. Es inmediato que para $\langle r_2^2 \rangle$ obtendremos los mismos resultados, pero en orden inverso. Las integrales cruzadas son nulas, ya que se tiene para el término espacial brackets del estilo $\langle \varphi_{100} | \varphi_{200} \rangle$.

Hemos obtenido que $\langle r_1^2 + r_2^2 \rangle = \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right) \langle r^2 \rangle_{100} + \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right) \langle r^2 \rangle_{200}$, ya sólo falta el término $\langle \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \rangle$. Sin necesidad de realizar la integral, notamos que $\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2$ es una función impar y que la parte espacial de Ψ es puramente par, por lo que $\langle \Psi | \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 | \Psi \rangle = 0$.

En definitiva,

$$\boxed{\langle (r_1 - r_2)^2 \rangle = \langle r^2 \rangle_{100} + \langle r^2 \rangle_{200}} \quad (13.11)$$

Las integrales radiales resultan

$$\begin{aligned} \langle r^2 \rangle_{100} &= \langle R_{10} Y_0^0 | r^2 | R_{10} Y_0^0 \rangle = \langle R_{10} | r^2 | R_{10} \rangle \langle Y_0^0 | Y_0^0 \rangle = \\ &= \int_0^\infty r^2 dr \left[\frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0} \right] r^2 \left[\frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0} \right] = \\ &= \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty r^4 e^{-2r/a_0} dr = \\ &= \frac{4}{a_0^3} \frac{4!}{(2/a_0)^5} = 3a_0^2 \end{aligned} \quad (13.12)$$

$$\begin{aligned} \langle r^2 \rangle_{200} &= \langle R_{20} Y_0^0 | r^2 | R_{20} Y_0^0 \rangle = \langle R_{20} | r^2 | R_{20} \rangle \langle Y_0^0 | Y_0^0 \rangle = \\ &= \int_0^\infty r^2 dr r^2 \underbrace{\frac{4}{(2a_0)^3} e^{-r/a_0} \left(1 - \frac{r}{a_0} + \frac{r^2}{4a_0^2} \right)}_{R_{200}^2} = \\ &= \frac{4}{(2a_0)^3} \left[\int_0^\infty r^4 e^{-r/a_0} dr + \int_0^\infty \frac{r^5}{a_0} e^{-r/a_0} dr + \int_0^\infty \frac{r^6}{4a_0^2} e^{-r/a_0} dr \right] = \\ &= \frac{4}{(2a_0)^3} [24a_0^5 + 120a_0^5 + 180a_0^5] = 162a_0^2 \end{aligned} \quad (13.13)$$

14

Junio, 2014 (1)

Dos partículas de espín 1/2 están en un pozo de potencial típo oscilador armónico isótropo. Si hay una perturbación $W = \alpha S_{1z} + \beta S_{2z}$, con α y β constantes reales, calcule en primer orden de perturbaciones las correcciones a la energía del nivel fundamental en el caso de partículas idénticas y en el caso de partículas distintas.

Partículas idénticas

Si las partículas son idénticas, $\alpha = \beta$ necesariamente. Además, hemos de aplicar el postulado de simetrización y crear una función de ondas completamente antisimétrica (por ser fermiones, si no simétrica):

$$\varphi_1(1) = |0\rangle^{(1)} |\pm\rangle^{(1)} \quad (14.1)$$

$$\varphi_2(2) = |0\rangle^{(2)} |\pm\rangle^{(2)} \quad (14.2)$$

$$\Psi(1, 2) \propto \varphi_1(1)\varphi_2(2) \otimes \varphi_1(2)\varphi_2(1) = |00\rangle (|\pm\pm\rangle - |\pm\pm\rangle) \quad (14.3)$$

Vemos que no todas las Ψ (en principio cuatro) son posibles, y que dos son idénticas salvo fase:

- Para $|+\rangle \otimes |+\rangle$ obtenemos

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} |00\rangle (|++\rangle - |++\rangle) = 0 \quad (14.4)$$

Es de esperar que se anule por ser $\varphi_1 \otimes \varphi_2$ completamente simétrica.

- Para $|-\rangle \otimes |-\rangle$ obtenemos el mismo resultado.

- Con los espines diferentes, obtenemos

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} |00\rangle (|+-\rangle - |-+\rangle) = |00\rangle \chi_0^0 \quad (14.5)$$

Si utilizamos $|-\rangle \otimes |+\rangle$ en lugar de $|+\rangle \otimes |-\rangle$ se obtiene la misma función pero con un factor de fase $e^{i\pi}$, por la antisimetría de $|+-\rangle$.

El postulado de antisimetrización ha eliminado toda la degeneración, así que basta con calcular el único elemento de matriz que queda:

$$\begin{aligned} \langle 00\chi_0^0 | \alpha(S_{1z} + S_{2z}) | 00\chi_0^0 \rangle &= \langle 00|00\rangle \langle \chi_0^0 | S_{Tz} | \chi_0^0 \rangle = \\ &= 1 \cdot 0 = 0 \end{aligned} \quad (14.6)$$

Obtenemos que no hay perturbación a la energía, en primer orden de aproximación.

Partículas distintas

En este caso todas las combinaciones son posibles, al no haber ningún postulado limitándonos ni ser necesario antisimetrizar:

$$\Psi_a = |00\rangle |++\rangle \quad (14.7)$$

$$\Psi_b = |00\rangle |+-\rangle \quad (14.8)$$

$$\Psi_c = |00\rangle |-+\rangle \quad (14.9)$$

$$\Psi_d = |00\rangle |--\rangle \quad (14.10)$$

Obtenemos una matriz de perturbación 4×4 :

$$\begin{pmatrix} \langle \Psi_a | W | \Psi_a \rangle & \langle \Psi_a | W | \Psi_b \rangle & \langle \Psi_a | W | \Psi_c \rangle & \langle \Psi_a | W | \Psi_d \rangle \\ \langle \Psi_b | W | \Psi_a \rangle & \langle \Psi_b | W | \Psi_b \rangle & \langle \Psi_b | W | \Psi_c \rangle & \langle \Psi_b | W | \Psi_d \rangle \\ \langle \Psi_c | W | \Psi_a \rangle & \langle \Psi_c | W | \Psi_b \rangle & \langle \Psi_c | W | \Psi_c \rangle & \langle \Psi_c | W | \Psi_d \rangle \\ \langle \Psi_d | W | \Psi_a \rangle & \langle \Psi_d | W | \Psi_b \rangle & \langle \Psi_d | W | \Psi_c \rangle & \langle \Psi_d | W | \Psi_d \rangle \end{pmatrix} \quad (14.11)$$

Las partes espaciales producen brackets $\langle 00|00 \rangle = 1$, los elementos de la diagonal son:

$$\langle ++ | \alpha S_1 + \beta S_2 | ++ \rangle = \alpha \langle + | S_1 | + \rangle + \beta \langle + | S_2 | + \rangle = \frac{+\alpha\hbar}{2} + \frac{+\beta\hbar}{2} = \frac{\hbar(\alpha + \beta)}{2} \quad (14.12)$$

$$\langle +- | \alpha S_1 + \beta S_2 | +- \rangle = \alpha \langle + | S_1 | + \rangle + \beta \langle - | S_2 | - \rangle = \frac{-\hbar\alpha}{2} \langle + | + \rangle + \frac{-\hbar\alpha}{2} \langle - | - \rangle = \frac{\hbar(\alpha - \beta)}{2} \quad (14.13)$$

$$\langle -+ | \alpha S_1 + \beta S_2 | -+ \rangle = \alpha \langle - | S_1 | - \rangle + \beta \langle + | S_2 | + \rangle = \frac{-\hbar\alpha}{2} \langle - | - \rangle + \frac{-\hbar\alpha}{2} \langle + | + \rangle = \frac{\hbar(-\alpha + \beta)}{2} \quad (14.14)$$

$$\langle -- | \alpha S_1 + \beta S_2 | -- \rangle = \alpha \langle - | S_1 | - \rangle + \beta \langle - | S_2 | - \rangle = \frac{-\alpha\hbar}{2} + \frac{-\beta\hbar}{2} = \frac{-\hbar(\alpha + \beta)}{2} \quad (14.15)$$

La matriz completa, calculando el resto de elementos, es:

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \alpha + \beta & \alpha - \beta & \beta - \alpha & -\alpha - \beta \\ \alpha & \alpha - \beta & 0 & -\beta \\ \beta & 0 & -\alpha + \beta & -\alpha \\ 0 & -\beta & -\alpha & -\alpha - \beta \end{pmatrix} \quad (14.16)$$

¹ <https://www.wolframalpha.com/input/?i=%{{a%2Bb,a,b,0},{a,a-b,0,-b},{b,0,-a%2Bb,-a},{0,-b,-a,-a-b}}>

Tras algo de álgebra¹ vemos que la matriz sólo tiene dos autovalores no nulos, de valor $\lambda_{\pm} = \pm 2\sqrt{\alpha^2 + \beta^2}$. Obtenemos que la energía se divide en dos niveles, distanciados $4\sqrt{\alpha^2 + \beta^2}$.

15

Junio, 2014 (2)

Una partícula sin espín, de masa m y carga q está confinada en una caja de paredes impenetrables entre $x \in (-\frac{a}{2}, \frac{a}{2})$, $y \in (-\frac{a}{2}, \frac{a}{2})$ y $z \in (\frac{-a}{10}, \frac{a}{10})$. Calcule en aproximación dipolar eléctrica la probabilidad de transición del primer nivel excitado al fundamental.

De manera análoga al problema 9 tenemos un problema prácticamente bidimensional, de forma que el primer excitado está doblemente degenerado. Hay dos transiciones posibles (figura 15.1), calculamos una de ellas con la coordenada cartesiana x del tensor \mathbf{r} , empleando que $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(\frac{n\pi}{L}[x + L/2])$:

$$\begin{aligned} \langle 11|x|21\rangle &= \langle 1|x|2\rangle \langle 1|1\rangle = \\ &= \frac{2}{a} \int_{-a/2}^{a/2} \sin\left(\frac{\pi}{a}(x + a/2)\right) x \sin\left(\frac{2\pi}{a}(x + a/2)\right) dx = \\ &= \frac{2}{a} \int_0^a \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) (x - a/2) \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right) dx = \\ &= \dots = \frac{-16a}{9\pi^2} \end{aligned} \tag{15.1}$$

La integral se resuelve mediante el uso de identidades trigonométricas. La transición con z es nula por ser $z \simeq 0$ en toda la caja, y con y por quedar un braket con elementos ortogonales de la base:

$$\langle 11|y|21\rangle = \langle 1|2\rangle \langle 1|y|1\rangle = 0 \cdot \langle 1|y|1\rangle = 0 \tag{15.2}$$

Obtenemos

$$|\langle 11|\mathbf{r}|21\rangle| = |\langle 11|x|21\rangle|^2 + |\langle 11|y|21\rangle|^2 + |\langle 11|z|21\rangle|^2 \simeq 0,0324a^2 \tag{15.3}$$

Para la transición $\langle 11|\mathbf{r}|12\rangle$ se obtiene el mismo resultado, pero la integral no nula es la de la y . Obtenemos una probabilidad de transición

$$\Lambda = \frac{1}{2} \sum \Lambda_{ij} = \frac{2e^2}{3\hbar} k^3 \underbrace{(0,0324 + 0,0324)a^2}_{\sum |\langle \mathbf{F}|\mathbf{r}|\mathbf{I}||} \stackrel{\text{CGS}}{=} 3 \times 10^{16} \text{ s} \tag{15.4}$$

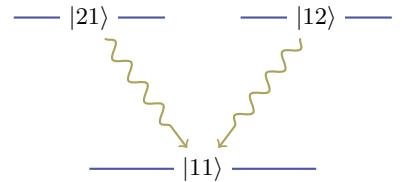


Figura 15.1: Caja con truenos

donde se ha utilizado que $k(n) = \frac{n\pi}{L}$ para un pozo cuadrado infinito y multiplicado el resultado por $\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$ para pasar a sistema MKS. Para L se ha tomado 1 Å.

La transición desde el segundo nivel excitado al nivel fundamental, ¿es más probable, menos probable o igual de probable que la del apartado anterior? ¿Por qué?

Es menos probable, ya que su Λ es nula y por tanto la vida media infinita. Esto se debe a que las transiciones entre niveles con simetría par (el fundamental y el segundo excitado lo cumplen¹) se anulan por ser el elemento de matriz $\langle \text{par}|\text{impar}|\text{par} \rangle = 0$.

¹ Se puede ver rápidamente dibujándolos que todos los niveles con n impar tienen funciones de onda pares

16

Junio, 2014 (3)

Escriba una función de ondas de dos electrones en una configuración $(2p)^2$ con la tercera componente del momento angular orbital total nula y con ambos espines apuntando en la dirección del eje \hat{x} . ¿Cuál es el momento angular total de los dos electrones?

La parte de espín y la espacial quedan fijadas como $R_{21} |+\rangle_x$ por el enunciado. Queda ver qué parte angular escoger para cada función.

Hay dos combinaciones de armónicos esféricos que nos dan $L_{Tz} = 0$,

- Podemos utilizar en ambos electrones Y_1^0 , pero entonces ambas funciones son idénticas:

$$\varphi = R_{21}(r)Y_1^0(\Omega) |+\rangle_x \quad (16.1)$$

Esto está prohibido en general por el postulado de simetrización ($\varphi \otimes \varphi'$ es puramente simétrica y no se puede antisimetrizar) y en particular por el principio de exclusión de Pauli (ambos electrones tienen exactamente los mismos números cuánticos y ocupan por lo tanto el mismo estado).

- Podemos utilizar en una partícula Y_1^{+1} y en la otra Y_1^{-1} . El orden en que utilicemos los coeficientes da igual, al antisimetrizar Ψ simplemente obtendremos una fase $e^{i\pi}$ o no.

$$\begin{aligned} \Psi &= \frac{1}{\sqrt{2}}R_{21}(1)R_{21}(2) |+\rangle_x^{(1)} |+\rangle_x^{(2)} [Y_1^{+1}(1)Y_1^{-1}(2) - Y_1^{-1}(1)Y_1^{+1}(2)] = \\ &= F_{(2p)^2} |+\rangle_x^{(1)} |+\rangle_x^{(2)} \end{aligned} \quad (16.2)$$

El momento orbital L será la unidad¹. A continuación, desarrollamos $|+\rangle_x |+\rangle_x$ en una base de espín total con los coeficientes de

¹ Puede comprobarse desarrollando $Y_1^{+1}(1)Y_1^{-1}(2) - Y_1^{-1}(1)Y_1^{+1}(2)$ con una tabla de Clebsch-Gordan. El único coeficiente que no se simplifica en la expresión es el $|1\ 0\rangle$.

Clebsch-Gordan:

$$\begin{aligned}
 |+\rangle_x^{(1)} |+\rangle_x^{(2)} &= \frac{1}{2} \left(|+\rangle^{(1)} - |-\rangle^{(1)} \right) \left(|+\rangle^{(2)} + |-\rangle^{(2)} \right) = \\
 &= \frac{1}{2} |++\rangle + \frac{1}{2} |+-\rangle + \frac{1}{2} |-+\rangle + \frac{1}{2} |++\rangle = \\
 &= \frac{1}{2} \chi_1^1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\chi_1^0}{\sqrt{2}} + \frac{\chi_0^0}{\sqrt{2}} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\chi_1^0}{\sqrt{2}} - \frac{\chi_0^0}{\sqrt{2}} \right) + \frac{1}{2} \chi_1^{-1} = \\
 &= \frac{1}{2} \chi_1^1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_1^0 + \frac{1}{2} \chi_1^{-1}
 \end{aligned} \tag{16.3}$$

Ya sólo falta acoplar el momento orbital $F_{(2p)^2} \xrightarrow[L_T: 1]{M_L: 0}$ con el momento de espín recién hallado, utilizamos la notación $|L L_z\rangle$ y $|S S_z\rangle$:

$$\begin{aligned}
 \Psi &= R_{21}(1)R_{21}(2) [|1 0\rangle] \otimes \left[\frac{1}{2} |1 + 1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |1 0\rangle + \frac{1}{2} |1 - 1\rangle \right] = \\
 &= R_{21}(1)R_{21}(2) \left[\frac{|1 0\rangle |1 + 1\rangle}{2} + \frac{|1 0\rangle |1 0\rangle}{\sqrt{2}} + \frac{|1 0\rangle |1 - 1\rangle}{2} \right] = \\
 &= R_{21}(1)R_{21}(2) \frac{1}{2} \left(\frac{|2 + 1\rangle}{\sqrt{2}} - \frac{|1 + 1\rangle}{\sqrt{2}} \right) + \\
 &\quad + R_{21}(1)R_{21}(2) \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{2}{3}} |2 0\rangle - \frac{|0 0\rangle}{\sqrt{3}} \right) + \\
 &\quad + R_{21}(1)R_{21}(2) \frac{1}{2} \left(\frac{|2 - 1\rangle}{\sqrt{2}} - \frac{|1 - 1\rangle}{\sqrt{2}} \right)
 \end{aligned} \tag{16.4}$$

donde se ha utilizado la tabla de Clebsch-Gordan $1 \otimes 1$ para acoplar kets $L = 1$ con kets $S = 1$ en una base de $J \in 1 \otimes 1 = \{0, 1, 2\}$. Por ejemplo, en $|1 0\rangle |1 + 1\rangle$ Miramos $m_1, m_2 = \{0, +1\}$.

En esta base, la probabilidad de medir $J = 2$ es la suma de los coeficientes $|2 m\rangle$, la de mediar $J = 1$ la de los coeficientes de los $|1 m\rangle$ y $J = 0$ la de los $|0 m\rangle$:

J	Coefficientes C_i	$P = \sum C_i ^2$
2	$\frac{1}{2\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}, \frac{1}{2\sqrt{2}}$	$\frac{7}{12} \simeq 58\%$
1	$\frac{-1}{2\sqrt{2}}, \frac{1}{2\sqrt{2}}$	$\frac{1}{4} \simeq 25\%$
0	$\frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{3}}$	$\frac{1}{6} \simeq 17\%$
<i>Total: 100%</i>		

Notar que se ha utilizado que la parte radial está normalizada al integrar a todo el espacio al calcular $|C_i|^2$. Vemos que no obtenemos un único momento angular total al medir, sino varios con distintas probabilidades.

17

Septiembre, 2014 (1)

Un átomo de hidrógeno está sometido a una perturbación $V = \alpha(L_z + 2S_z) + \beta(x^2 + y^2)$ con $\alpha, \beta \in \mathbb{R}$. Calcule en primer orden de perturbaciones la corrección a la energía del nivel fundamental.

El nivel fundamental posee una doble degeneración por el espín, así que las matrices de perturbación serán 2×2 en el subespacio de degeneración.

El nivel fundamental no posee momento angular, así que $\langle \varphi_{100} | L_z | \varphi_{100} \rangle = 0$ en todo el subespacio de degeneración: Para S_z obtenemos $\langle \varphi_{100\pm} | S_z | \varphi_{100\pm} \rangle = \langle \varphi_{100} | \varphi_{100} \rangle \langle \pm | S_z | \pm \rangle$, donde $S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$. Obtenemos

$$\langle \Psi | 2\alpha S_z | \Psi \rangle = \alpha \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (17.1)$$

Para calcular el otro término perturbativo, escribimos $x^2 + y^2 = r^2 - z^2 = r^2(1 - \cos^2 \theta)$:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{100} | r^2(1 - \cos \theta) | \varphi_{100} \rangle &= \langle \varphi_{100} | r^2 | \varphi_{100} \rangle \langle Y_0^0 | 1 - \cos^2 \theta | Y_0^0 \rangle = \\ &= \langle r^2 \rangle_{10} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta (1 - \cos^2 \theta) \underbrace{|Y_0^0|^2}_{=1/4\pi} = \\ &= \dots = \frac{2}{3} \langle r^2 \rangle_{10} \end{aligned} \quad (17.2)$$

El valor de $\langle r^2 \rangle_{10}$ es $3a_0^2$, como ya se calculó en la ecuación (13.12). La integral no depende del espín, así que es constante en todo el subespacio de degeneración. Los términos con fuera de la diagonal ($\langle \pm | \mp \rangle$) serán nulos.

Juntando los tres términos, obtenemos

$$\langle \Psi | V | \Psi \rangle = \begin{pmatrix} 0 + \alpha \hbar + 2\beta a_0^2 & 0 \\ 0 - \alpha \hbar + 2\beta a_0^2 & 0 \end{pmatrix} \quad (17.3)$$

El nivel sube a $E = E_0 + 2\beta a_0^2$, y se desdobra en dos niveles no degenerados separados $2\alpha \hbar$, como puede verse en la figura 17.1

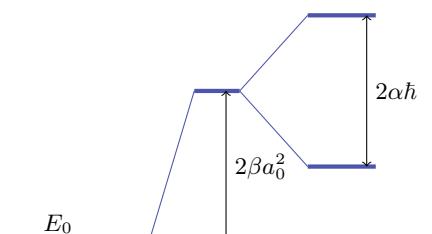


Figura 17.1: Efecto de la perturbación

18

Septiembre, 2014 (2)

Sea Φ_0 el estado fundamental del átomo de helio y Φ un estado de la configuración excitada $(1s)(2p)$.

Escoja Φ de forma que sea autoestado de los observables L^2, S^2, J^2, J_z y además $\langle \Phi_0 | z_1 + z_2 | \Phi \rangle \neq 0$

Utilizando la notación $|(n\ell) (n'\ell') L S J M\rangle$, escribimos el nivel fundamental como el $|(1s)^2 0 0 0 0\rangle$. El estado excitado propuesto será el $|(1s)(2p) L S J M\rangle$:

- El momento angular orbital total estará en $S \otimes P = 0 \otimes 1 = \{1\}$, así que $L = 1$.
- Las transiciones dipolares han de cumplir $\Delta S = 0$; el estado fundamental tiene $S = 0$ así que el excitado también ha de tener espín nulo.
- Tenemos $L = 1$ y $S = 0$, así que $J \in 1 \otimes 0 = \{1\}$.
- Para M tendremos como posibles valores $0, \pm 1$. Como la transición la realiza $z_1 + z_2 = R_0^1$ se ha de cumplir $M_i + 0 = M_f$, donde el 0 proviene del subíndice del R_0^1 . M_f es la del fundamental, que es nula, así que M será nula también para el excitado.

Obtenemos:

$$\Phi = |(1s)(2p) 1 0 1 0\rangle \quad (18.1)$$

Calcule el elemento de matriz anterior tomando funciones de onda radiales del átomo de hidrógeno con carga $Z = 2$.

El primer paso es desacoplar las funciones de onda. El nivel fundamental es trivial, ya que J proviene exclusivamente del espín y la parte espacial es puramente simétrica:

$$\begin{aligned} \Phi_0 &= |(1s)^2 0 0 0 0\rangle = R_{10}(1)R_{10}(2)Y_0^0(1)Y_0^0(2)\chi_0^0 = \\ &= \varphi_{100}(1)\varphi_{100}(2)\chi_0^0 \end{aligned} \quad (18.2)$$

En el excitado tenemos de nuevo $S = 0$, así que J proviene exclusivamente del momento angular orbital. Como el orbital s aporta

¹ A priori, $\{Y_0^0, Y_0^{+1}, Y_0^{-1}\}$

² Normalmente se utiliza

$\varphi_1(1) \otimes \varphi_2(2) - \varphi_1(2) \otimes \varphi_2(1)$, pero en esos casos estamos metiendo en φ también el espín, así que directamente antisimetrizamos. En este caso se están simetrizando por separado la parte espacial y el espín, y como este último (χ_0^0) es ya antisimétrico necesitamos una parte espacial simétrica, no antisimétrica, de forma que Ψ sea antisimétrica.

momento orbital nulo, y la tercera componente tiene que ser nula ($M = 0$), el armónico esférico del orbital p tiene que ser Y_1^0 de entre todos los posibles¹. Obtenemos $\varphi_1 = R_{10}Y_0^0$ y $\varphi_2 = R_{21}Y_1^0$, de forma que la función de ondas del sistema será (salvo normalización) $(\varphi_1(1) \otimes \varphi_2(2) + \varphi_1(2) \otimes \varphi_2(1))\chi_0^0$ al acoplar junto al espín².

$$\Phi = |(1s)(2p) 1 0 1 0\rangle = [\varphi_{100}(1)\varphi_{210}(2) + \varphi_{210}(1)\varphi_{100}(2)]\chi_0^0 \quad (18.3)$$

Empezamos por la primera integral, z_1 :

$$\begin{aligned} & \langle \varphi_{100}(1)\varphi_{100}(2)\chi_0^0 | z_1 | [\varphi_{100}(1)\varphi_{210}(2) + \varphi_{210}(1)\varphi_{100}(2)]\chi_0^0 \rangle = \\ &= \langle \chi_0^0 | \chi_0^0 \rangle \langle \varphi_{100}(1)\varphi_{100}(2) | z_1 | \varphi_{100}(1)\varphi_{210}(2) \rangle + \\ &+ \langle \chi_0^0 | \chi_0^0 \rangle \langle \varphi_{100}(1)\varphi_{100}(2) | z_1 | \varphi_{210}(1)\varphi_{100}(2) \rangle = \\ &= \langle \varphi_{100} | z | \varphi_{100} \rangle \underbrace{\langle \varphi_{100} | \varphi_{210} \rangle}_0 + \langle \varphi_{100} | z | \varphi_{210} \rangle \langle \varphi_{100} | \varphi_{100} \rangle = \\ &= \langle \varphi_{100} | r_0^1 | \varphi_{210} \rangle = \langle \varphi_{100} | \sqrt{\frac{4\pi}{3}}rY_1^0 | \varphi_{210} \rangle = \\ &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_0^\infty r^2 dr R_{10}rR_{21} \underbrace{\int_{4\pi} d\Omega Y_0^0 Y_1^0 Y_1^0}_{=\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int d\Omega |Y_1^0|^2 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}} = \quad (18.4) \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}} \int_0^\infty r^2 dr \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0} r \frac{1}{\sqrt{3}(2a_0)^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{\frac{-r}{2a_0}} = \\ &= \frac{\sqrt{2}}{6a_0^4} \int dr r^4 e^{\frac{-2r}{3a_0}} = \\ &= \frac{\sqrt{2} \cdot 3^5}{2^3} a_0 \end{aligned}$$

En z_2 obtenemos el mismo resultado:

$$\begin{aligned} & \langle \varphi_{100}(1)\varphi_{100}(2)\chi_0^0 | z_2 | [\varphi_{100}(1)\varphi_{210}(2) + \varphi_{210}(1)\varphi_{100}(2)]\chi_0^0 \rangle = \\ &= \langle \chi_0^0 | \chi_0^0 \rangle \langle \varphi_{100}(1)\varphi_{100}(2) | z_2 | \varphi_{100}(1)\varphi_{210}(2) \rangle + \\ &+ \langle \chi_0^0 | \chi_0^0 \rangle \langle \varphi_{100}(1)\varphi_{100}(2) | z_2 | \varphi_{210}(1)\varphi_{100}(2) \rangle = \quad (18.5) \\ &= \langle \varphi_{100} | \varphi_{100} \rangle \langle \varphi_{100} | z | \varphi_{210} \rangle + \underbrace{\langle \varphi_{100} | \varphi_{210} \rangle}_0 \langle \varphi_{100} | z | \varphi_{100} \rangle = \\ &= \dots = \frac{\sqrt{2} \cdot 3^5}{2^3} a_0 \end{aligned}$$

En resumen,

$$\boxed{\langle \Phi_0 | z_1 + z_2 | \Phi \rangle = \frac{\sqrt{2} \cdot 3^5}{4} a_0} \quad (18.6)$$

19

Examen extra (1)

Un electrón está confinado en un cubo de paredes impenetrables y lado L con una de sus caras sobre la superficie terrestre. Suponga que L es mucho menor que el radio de la tierra, de forma que la energía potencial gravitatoria del electrón es $V(x, y, z) = mgz$, donde z es la altura respecto a la superficie terrestre.

Calcule en primer orden de perturbaciones las correcciones de la interacción gravitatoria a las energías del nivel fundamental y del primer excitado del electrón.

Nivel fundamental

En el nivel fundamental obtenemos integrales del estilo de

$$\begin{aligned}\Delta E &= \langle 111 | mgz | 111 \rangle = mg \langle 11 | 11 \rangle \langle 1 | z | 1 \rangle = \\ &= mg \int_0^L dz \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi z}{L}\right) z \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi z}{L}\right) = \\ &= \frac{2mg}{L} \int_0^L dz \sqrt{\frac{2}{L}} \sin^2\left(\frac{\pi z}{L}\right) = \\ &= \frac{2mg}{L} \int_0^L dz \frac{z - z \cos\left(\frac{2\pi z}{L}\right)}{2} = \\ &= \frac{mg}{L} \left[\frac{z^2}{2} - \frac{zL}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi z}{L}\right) - \frac{L}{2\pi} \cos\left(\frac{2\pi z}{L}\right) \right]_0^L = \\ &= \frac{mg}{L} \left[\frac{L^2}{2} + 0 \right] = \frac{mgL}{2}\end{aligned}\tag{19.1}$$

donde se ha utilizado que $\int x \cos ax dx = \frac{x}{a} \sin(ax) + \frac{1}{a^2} \cos(ax)$ (integración por partes). El valor de la integral no depende del espín, así que obtenemos para el subespacio de degeneración¹

¹ Hay degeneración doble por el espín

$$\begin{pmatrix} \langle 111+ | V | 111+ \rangle & \langle 111+ | V | 111- \rangle \\ \langle 111- | V | 111+ \rangle & \langle 111- | V | 111- \rangle \end{pmatrix} = \frac{mgL}{2} \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix} \tag{19.2}$$

Los dos niveles tienen la misma corrección², de valor $\frac{1}{2}mgL$, así que no se desdoblán.

² La matriz tiene ambos autovalores idénticos

Primer excitado

A la degeneración del espín se suma una triple degeneración debida a la simetría de la caja:

E	n_1	n_2	n_3
$1 + 1 + 1 = 3$	1	1	1
$2 + 1 + 1 = 4$	2	1	1
$1 + 2 + 1 = 4$	1	2	1
$1 + 1 + 2 = 4$	1	1	2
$3 + 1 + 1 = 5$	3	1	1
$1 + 3 + 1 = 5$	1	3	1
$1 + 1 + 3 = 5$	1	1	3
$1 + 2 + 2 = 5$	1	2	2
$2 + 2 + 1 = 5$	2	2	1
:	:	:	:

Las integrales $\langle 211|V|211 \rangle$, $\langle 121|V|121 \rangle$ y todas aquellas con función en $z |1\rangle$ darán el mismo resultado que antes, porque se reducen a calcular $\langle 1|V|1\rangle$. Para $\langle 2|V|2\rangle$ obtenemos:

$$\begin{aligned} \langle 2|V|2\rangle &= \frac{2mg}{L} \int_0^L dz z \sin^2\left(\frac{2\pi z}{L}\right) = \\ &= \dots = \frac{mgL}{2} \end{aligned} \quad (19.3)$$

El resultado es el mismo que en la integral anterior porque el término que cambia al desarrollar el $\sin^2(x)$ se anula.

La integral $\langle 2|V|1\rangle$ es innecesaria porque, como veremos, esos términos resultan nulos por los factores que les acompañan.

Los bloques de fuera de la diagonal se anulan por ser los espines del braket ortogonales, y en la diagonal tendremos dos bloques 3×3

$$\begin{pmatrix} \langle 211|V|211 \rangle & \langle 211|V|121 \rangle & \langle 211|V|112 \rangle \\ \langle 121|V|211 \rangle & \langle 121|V|121 \rangle & \langle 121|V|112 \rangle \\ \langle 112|V|211 \rangle & \langle 112|V|121 \rangle & \langle 112|V|112 \rangle \end{pmatrix} \quad (19.4)$$

Vemos que los términos fuera de la diagonal del bloque son nulos, porque la parte en \hat{x}, \hat{y} de los brakets nos da factores del estilo $\langle i|j \rangle$, que se anulan por la ortogonalidad de los elementos de la base.

Utilizando las integrales que acabamos de realizar, podemos calcular la expresión explícita de la matriz completa como $\frac{1}{2}mgL \cdot \mathbb{I}_{6 \times 6}$

Vemos que nuevamente no hay desdoblamiento.

Estime para qué valor de L puede decirse que el primer orden de perturbaciones ya no es una buena aproximación. ¿Es entonces L mucho menor que el radio de la tierra?

Imponemos que ΔE sea como máximo un 10 % del E , y obtenemos para el nivel fundamental ($E_{111} = 3 \cdot \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$):

$$\frac{\Delta E}{E_{111}} = \frac{m^2 g L}{3\hbar^2 \pi^2} \simeq 25 \cdot 10^6 L < 0,1 \quad (19.5)$$

Por lo tanto obtenemos $L < 4 \text{ nm}$. Es mucho menor que el radio de la tierra, pero muy grande en comparación con las distancias nucleares típicas.

20

Examen extra (2)

Dos partículas idénticas sin espín ($S = 0$) están en un potencial central en una configuración $(2p)^2$.

Calcule la degeneración de esta configuración.

Sus funciones de onda, antes de antisimetrizar, serán del estilo $\varphi_m = R_{21}Y_1^m$. Como $m \in \{-1, 0, 1\}$, obtenemos varias combinaciones posibles para $\Psi_{m,m'} = \varphi_m(1) \otimes \varphi_{m'}(2) - \varphi_m(2) \otimes \varphi_{m'}(1)$:

$$\Psi_{+1,+1} = 0 \quad (\varphi = \varphi') \quad (20.1)$$

$$\Psi_{+1,0} = \frac{1}{\sqrt{2}}R_{21}(1)R_{21}(2)[Y_1^{+1}(1)Y_1^0(2) - Y_1^0(1)Y_1^{+1}(2)] \quad (20.2)$$

$$\Psi_{+1,-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}R_{21}(1)R_{21}(2)[Y_1^{+1}(1)Y_1^{-1}(2) - Y_1^{-1}(1)Y_1^{+1}(2)] \quad (20.3)$$

$$\Psi_{0,+1} = \frac{1}{\sqrt{2}}R_{21}(1)R_{21}(2)[Y_1^0(1)Y_1^{+1}(2) - Y_1^{+1}(1)Y_1^0(2)] \quad (20.4)$$

$$\Psi_{0,0} = 0 \quad (\varphi = \varphi') \quad (20.5)$$

$$\Psi_{0,-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}R_{21}(1)R_{21}(2)[Y_1^0(1)Y_1^{-1}(2) - Y_1^{-1}(1)Y_1^0(2)] \quad (20.6)$$

$$\Psi_{-1,+1} = \frac{1}{\sqrt{2}}R_{21}(1)R_{21}(2)[Y_1^{-1}(1)Y_1^{+1}(2) - Y_1^{+1}(1)Y_1^{-1}(2)] \quad (20.7)$$

$$\Psi_{-1,0} = \frac{1}{\sqrt{2}}R_{21}(1)R_{21}(2)[Y_1^{-1}(1)Y_1^0(2) - Y_1^0(1)Y_1^{-1}(2)] \quad (20.8)$$

$$\Psi_{-1,-1} = 0 \quad (\varphi = \varphi') \quad (20.9)$$

No obstante, notamos que $\Psi_{-1,+1} = -\Psi_{+1,-1}$ y que $\Psi_{0,+1} = -\Psi_{+1,0}, \Psi_{0,-1} = -\Psi_{-1,0}$, de forma que sólo hay dos funciones posibles: $\Psi_{0,0}$ y $\Psi_{-1,+1}$. La degeneración será doble.

Suponga que la tercera componente del momento angular orbital de una partícula es $+\hbar$ y la de la otra es $-\hbar$. Escriba una función de ondas que satisfaga estas condiciones.

Necesariamente será la $\Psi_{+1,-1}$.

¿Puede escribir dos funciones de onda que satisfagan las condiciones anteriores y que sean ortogonales entre sí? ¿Por qué?

No, ya que únicamente nos queda $\Psi_{0,0}$ y no cumple la condición de tener momentos angulares $\pm\hbar$.

Suponga que se mide el momento angular total del sistema descrito por la función de ondas del segundo apartado. ¿Qué valores pueden obtenerse y con qué probabilidades?

Acoplamos ambos ℓ con la tabla de Clebsch-Gordan $1 \otimes 1$:

$$\begin{aligned}\Psi_{+1,-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} R_{21}(1) R_{21}(2) [Y_1^{+1}(1) Y_1^{-1}(2) - Y_1^{-1}(1) Y_1^{+1}(2)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} R_{21}(1) R_{21}(2) \left[\frac{2}{\sqrt{2}} |20\rangle \right] \\ &= R_{21}(1) R_{21}(2) |20\rangle\end{aligned}\tag{20.10}$$

Obtenemos una función con momento angular orbital total $|20\rangle$ y sin espín, luego $J \in 2 \otimes 0 = \{2\}$. Hay una probabilidad del 100 % de medir $J = 2$.

21

Último examen

Se deja su resolución como ejercicio para el lector.

Una partícula sin espín y de masa m está en un potencial tipo oscilador anisótropo $V = 1/2(kx^2 + ky^2 + k'z^2)$ donde $k' = k + \Delta k$ y $\Delta k \ll k$.

Si escribe $V = 1/2(kx^2 + ky^2 + kz^2) + 1/2(\Delta kz^2)$ puede considerar que el ltimo sumando es una perturbación al oscilador armónico isótropo. Calcule en primer orden de perturbaciones la corrección a la energía del nivel fundamental y del primer nivel excitado.

Escriba las energías de la solución exacta del oscilador anisótropo y calcule su aproximación a primer orden en Δk . ¿Son iguales a los resultados del apartado anterior? (spoiler: sí)

Dos bosones idénticos independientes de espín 1 están en un potencial central. ¿Cuáles son los términos espectroscópicos de las configuraciones $(1s)^2$, $(1s)(2s)$ y $(2p)^2$? ¿Cuál es la degeneración de cada una de estas configuraciones?

Escriba una función de ondas de la configuración $(1s)(2s)$ con el máximo momento angular orbital total y el mínimo espín total.

Suponga que los 6 electrones del átomo de carbono tuvieran espín 1 (Ojo, entonces son bosones y se apelotonan). ¿Cuáles serían los términos espectroscópicos de la configuración fundamental y de la primera excitada?

Describa el efecto Zeeman. Si se observa en el átomo de sodio, ¿cuál de las transiciones del nivel ${}^2P_{1/2}$ de la primera configuración excitada al nivel fundamental ${}^2S_{1/2}$ es la más probable?

Parte III

Apéndice

Funciones radiales

$$\begin{aligned}
R_{10}(r) &= \frac{2}{a_0^{3/2}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right), \\
R_{20}(r) &= \frac{2}{(2a_0)^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right), \\
R_{21}(r) &= \frac{1}{\sqrt{3}(2a_0)^{3/2}} \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right), \\
R_{30}(r) &= \frac{2}{(3a_0)^{3/2}} \left(1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2r^2}{27a_0^2}\right) \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right), \\
R_{31}(r) &= \frac{4\sqrt{2}}{9(3a_0)^{3/2}} \frac{r}{a_0} \left(1 - \frac{r}{6a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right), \\
R_{32}(r) &= \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}(3a_0)^{3/2}} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right).
\end{aligned}$$

Integrales triviales

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

Relaciones trigonométricas

$$\begin{aligned}
\sin^2(x) &= \frac{1 - \cos(2x)}{2} \\
\sin(a)\sin(b) &= \frac{\cos(a-b) - \cos(a+b)}{2}
\end{aligned}$$

Pozo cuadrado

Siendo los límites $x \in (-\frac{a}{2}, \frac{a}{2})$, obtenemos

$$\begin{aligned}
\Psi_n &= \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi(x+a/2)}{a}\right) \xrightarrow{x \in (0,a)} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \\
k_n &= \frac{n\pi}{a} \\
E_n &= \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2ma^2}
\end{aligned}$$

Oscilador armónico

$$\begin{aligned}
\psi_n(x) &= \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{\frac{-m\omega x^2}{2\hbar}} H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right), \quad n = \mathbb{Z}^+ \\
E_n &= \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)
\end{aligned}$$

Hidrógeno

La diferencia de energías entre niveles es

$$\Delta E = 13.6 \text{ eV} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

La longitud de onda entre dos niveles es

$$\frac{1}{\lambda_{\text{vac}}} = R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

donde $R_H \simeq 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

Teorema del virial

