

TEMA 5: PARTÍCULAS IDENTICAS

OUTLINE:

5.1. INTRODUCCIÓN

Por qué importa? Cómo arreglarlo? Resumen de lo que viene, un poco informal, luego lo haremos bien.

5.2. ESTADOS SIMÉTRICOS Y ANTISIMÉTRICOS

Qué y cómo son los estados S y A. Permutadores y simetrizadores. Caso simple 2 part. y general.

5.3. POSTULADO DE SIMETRIZACIÓN

Postulado. Discusión. Construcción estados S y A. Excl. Pauli

5.4. ÁTOMOS MULTIELECTRÓNICOS

5.1. INTRODUCCIÓN

Toca hablar de partículas idénticas. Pero qué son estas exactamente?

DEF. PARTÍCULAS IDÉNTICAS: Aquellas que tienen TODAS sus propiedades intrínsecas exactamente iguales (masa, carga, espín...). Por tanto son partículas indistinguibles.

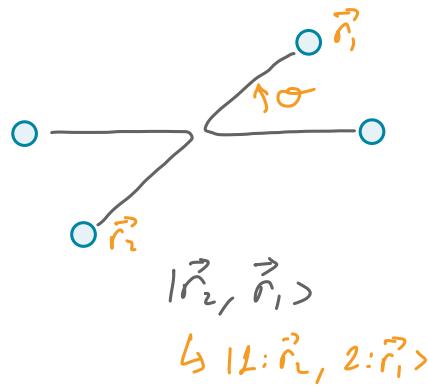
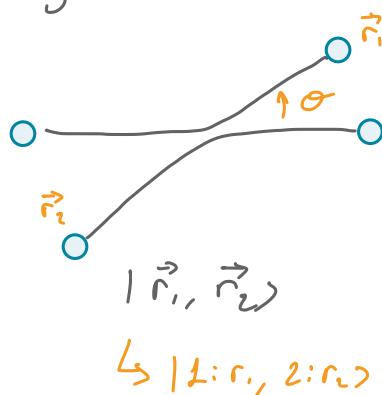
Nota: Esta def. habla de las propiedades de las partículas, no de la información que tenemos de ellas. Por ejemplo, en un exp. en el que no medimos la carga un e^- y e^+ se comportarán igual, pero NO serán partículas indistinguibles.

Y por qué importa tener partículas idénticas o no?

Ej.1: Exp. pelotitas (~ 5 mins)

Ej.2: Colisión (scattering) de partículas idénticas.

Consideramos ahorc un ejemplo más realista en MC, la colisión elástica de dos partículas idénticas. Si salen a un ángulo θ , cuál de estas dos ha ocurrido:



Clásicamente ambos casos son distinguibles porque podemos seguir sus trayectorias, como si fueran bolas de billar. Pero cuanticamente no podemos, ambas situaciones son posibles. De hecho, cualquier combinación lineal de estas dos soluciones también nos describirá la situación que vemos:

$$|\Psi\rangle = \alpha |\vec{r}_1, \vec{r}_2\rangle + \beta |\vec{r}_2, \vec{r}_1\rangle \text{ con } |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1.$$

El problema es que estos coeficientes son arbitrarios, pero se nos van a aplicar en todas las medidas que hagamos. Es decir, medidos físicos dependerán de parámetros en principio arbitrarios y no físicos. A este problema se le llama **degeneración de intercambio**, y se vuelve cada vez peor según aumentamos el número de partículas idénticas: para N partículas tendremos en general $N!$ estados degenerados simplemente por intercambio.

¿Cómo solucionamos esto? Tenemos que fijar estos α, β, \dots de alguna forma, pero cómo? La solución nos la dará el **POSTULADO DE SIMETRIZACIÓN**.

Básicamente nos dice que sólo las f.d.o. simétricas o antisimétricas pueden representar estados físicos. Una forma rápida de verlo es considerar una función de onda de dos partículas:

$$\Psi(\vec{r}_1, \alpha_1; \vec{r}_2, \alpha_2)$$

donde \vec{r}_i es la posición de cada partícula y α_i sus números cuánticos. El hecho de que sean partículas idénticas nos dice en particular que la densidad de probabilidad debe ser la misma si intercambiamos las partículas:

$$|\Psi(\vec{r}_1, \alpha_1; \vec{r}_2, \alpha_2)|^2 = |\Psi(\vec{r}_2, \alpha_2; \vec{r}_1, \alpha_1)|^2$$

Es decir, que intercambiar las partículas sólo puede introducir un fase global en Ψ . Pero como intercambiarlas dos veces nos devuelve al estado original:

$$\Psi(\vec{r}_1, \alpha_1; \vec{r}_2, \alpha_2) = \beta \Psi(\vec{r}_2, \alpha_2; \vec{r}_1, \alpha_1) = \beta^2 \Psi(\vec{r}_1, \alpha_1; \vec{r}_2, \alpha_2)$$

$$\Rightarrow \beta^2 = 1 \Rightarrow \Psi(\vec{r}_1, \alpha_1; \vec{r}_2, \alpha_2) = \pm \Psi(\vec{r}_2, \alpha_2; \vec{r}_1, \alpha_1)$$

Vemos que Ψ tiene que ser simétrica o antisimétrica. A los primeros se les llama **bosones** y a los segundos **fermiones**, y resulta que los bosones y los fermiones espín siempre tienen espín entero y los fermiones espín semientero. Esta curiosidad se postula (o sea se mete a capón) en MC como algo empírico, pero en QFT se puede demostrar desde primeros principios siguiendo el **Teorema de Espín-Estadística**. En este curso seguiremos el camino MC y simplemente lo postularemos.

Y a quién le importa este signo? si yo lo cargo con algún signo todos los días... Pues bien, gracias a este signo existimos...

Este signo nos dice que dos partículas pueden estar en la misma posición y con los mismos números cuánticos sólo si son bosones. Para los fermiones la antisim. de la f.d.o. nos lo prohíbe: $\Psi(\vec{r}_1, \alpha_1; \vec{r}_2, \alpha_2) = 0$. Este signo esconde el Principio de exclusión de Pauli, que propuso para explicar por qué los electrones no caían todos al estado fundamental, pero que vemos que es mucho más general y aplica a todos los fermiones.

Básicamente esto es todo lo que queríamos ver en este tema. Lo que vamos a hacer en las próximas clases (pocas) es verlo de una manera un poco más formal, lo que nos permitirá sobre todo generalizarlo a más de 2 partículas, donde algo simétrico o antisimétrico puede estar mejor definido. Pero conceptualmente las ideas serán las mismas.

Terminaremos dando unas pocas pinceladas sobre cómo aplicarlo a átomos multielectrónicos, aunque esto lo verás más adelante en atómica (creo).

5.2. ESTADOS SIMÉTRICOS Y ANTISIMÉTRICOS

La idea es estudiar de una manera más formal cómo definir y construir una f.d.o. S o A. Esto nos preparará el terreno para formular el postulado de simetrización.

Empezamos por el caso simple de dos partículas idénticas, para luego generalizarlo.

5.2.1. Caso Simple: 2 partículas idénticas

Consideramos 2 partículas indistinguibles, cada una de ellas viviendo en su espacio de Hilbert \mathcal{E} , en el que podemos definir una base $\{|u_i\rangle\}$.

Aunque sean idénticas, las numeramos como 1 y 2, de forma que el espacio de Hilbert total será:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}(1) \otimes \mathcal{E}(2)$$

Y la base completa de \mathcal{E} la podemos construir a partir del producto tensorial de los $\{|u_i\rangle\}$ de cada partícula:

$$|u_i, u_j\rangle \equiv |1:u_i\rangle \otimes |2:u_j\rangle$$

↳ partícula 2 en estado u_j
↳ partícula 1 en estado u_i

Pero como la numeración 1 y 2 es totalmente arbitraria, nos interesa estudiar también el estado intercambiado. Como lo que queremos hacer realmente es una modificación de un Ket, lo hacemos a través de un operador P_{21} , al que llamamos **operador de Permutación**:

$$P_{21} |u_i, u_j\rangle = |u_j, u_i\rangle \equiv |1; u_j\rangle \otimes |2; u_i\rangle$$

↳ Notación: el orden en el que acaban, la 2 primero y luego la 1.

Propiedades de P_{21} (dejar las demo como ejercicio)

- Hermítico: $P_{21}^+ = P_{21}$
 - Su propia inversa $(P_{21})^2 = \mathbb{1}$
- $\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \Rightarrow \text{unitario } P_{21}^+ P_{21} = P_{21} P_{21}^+ = \mathbb{1}$

De aquí sacamos que los autovalores de P_{21} tienen que ser reales y con cuadro igual a 1, o sea que sólo pueden ser +1 (estado simétrico) o -1 (estado antisim.).

$$P_{21} |\Psi_S\rangle = |\Psi_S\rangle \Rightarrow \Psi_S \text{ simétrico}$$

$$P_{21} |\Psi_A\rangle = -|\Psi_A\rangle \Rightarrow \Psi_A \text{ antisimétrico}$$

Símetrizzadores: una forma rápida de obtener autoestados de P_{21} es definir los operadores

$$S = \frac{1+P_{21}}{2} \quad ; \quad A = \frac{1-P_{21}}{2}$$

Estos operadores cumplen (dejar la demo como ejercicio)

- Hermíticos $S^+ = S$, $A^+ = A$

- Proyectores $S^2 = S$, $A^2 = A$

- Ortogonales $SA = AS = 0$

- Suplementarios $S + A = I$.

De las últimas 3 propiedades vemos que tenemos dos proyectores que proyectan a dos espacios ortogonales pero suplementarios, que cubren todo el espacio.

Dicho de otra forma, para un $| \psi \rangle$ arbitrario, lo proyectan en su parte simétrica y antisimétrica:

$$P_2 |\psi\rangle = ?$$

$\xrightarrow{S} P_2 S |\psi\rangle = S |\psi\rangle \rightarrow S |\psi\rangle \text{ simétrico}$
 $\xrightarrow{A} P_2 A |\psi\rangle = -A |\psi\rangle \rightarrow A |\psi\rangle \text{ antisim.}$

Otra forma de verlo es que estamos separando $|\psi\rangle$ en su parte S y A :

$$|\psi\rangle = S |\psi\rangle + A |\psi\rangle$$

Por esto se les llama simetrizadores.

Operadores Simétricos:

Consideremos un operador $\mathcal{O}(1,2)$ que aplicado sobre uno de nuestros kets da:

$$\mathcal{O}(1,2) |u_i, u_j\rangle = \alpha_i \beta_j |u_i, u_j\rangle$$

Simplemente estamos poniendo de manera genérica un operador que aplicado sobre $E(1)$ da α_i y sobre $E(2)$ da β_j . Podría ser por ejemplo medir el espín de cada partícula, pero también medir el espín de una y la posición de otra. Lo dejamos como genérico para ver qué ocurre con el intercambio.

Al aplicar P_{21} , el observable transformará como

$$\mathcal{O}(1,2) \xrightarrow{P_{21}} P_{21} \mathcal{O}(1,2) P_{21}^+$$

que para ver cómo es el nuevo operador lo aplicamos sobre $|u_i, u_j\rangle$:

$$P_{21} \mathcal{O}(1,2) P_{21}^+ |u_i, u_j\rangle = P_{21} \mathcal{O}(1,2) |u_j, u_i\rangle = \alpha_j \beta_i |u_i, u_j\rangle$$

$$\Rightarrow P_{21} \mathcal{O}(1,2) P_{21}^+ = \mathcal{O}(2,1)$$

Para sorpresa de nadie simplemente commuta los índices. De esta forma, vemos que un operador simétrico $\mathcal{O}_S(1,2) = \mathcal{O}_S(2,1)$ es aquél que commute con P_{21} :

$$[\mathcal{O}_S, P_{21}] = 0$$

↳ Veremos que los obs. tendrán que ser simétricos.

5.2.2. Caso General: N partículas idénticas

La idea es la misma que con 2 partículas, pero ahora tendremos $N!$ permutaciones P_α que formarán un grupo.

Nota: Hemos incluido la identidad para formar el grupo así que antes también teníamos $2! = 2$ permutaciones con $P_{12} = \text{Id}$.

Ejemplo: para 3 partículas tendrímos 6 op. de permutación:

$$P_{123}, P_{231}, P_{312}, P_{132}, P_{321}, P_{213}$$

que pondrán los estados en el orden que marcan sus índices:

$$P_{231} |u_i, u_j, u_k\rangle = |u_j, u_k, u_i\rangle$$

Propiedades:

- Forman un grupo
- No comutan
- **Paridad:** toda permutación P_α se puede descomponer en permutaciones de sólo 2 índices, llamadas transmutaciones:

$$P_\alpha = P_{ij} \cdot P_{i'j'} \cdots P_{i^{(n)}j^{(n)}} \equiv \text{producto de } n \text{ } P_{ij}\text{-s}$$

Esta descomposición no es única, pero el número n siempre es el mismo, lo que define la paridad E_α de un operador P_α como par o impar. Ejemplo caso 3 partículas:

$$\left\{ \begin{array}{l} P_{123}, P_{231}, P_{312} \rightarrow \text{paridad par: } E_\alpha = +1 \\ P_{321}, P_{213}, P_{132} \rightarrow \text{paridad impar: } E_\alpha = -1 \end{array} \right.$$

Nota: de los $N!$ P_α siempre tendremos la mitad pares y la otra mitad impares.

Simetrizadores

Al igual que antes, nos interesa definir proyectores sobre los estados simétricos y antisimétricos. Pero, cuando tenemos N partículas idénticas, qué es un estado simétrico? bajo cuál de todas las permutaciones P_α ?

Definimos los casos extremos: para cualquier P_α :

- Estado totalmente simétrico: $P_\alpha |\psi_s\rangle = |\psi_s\rangle$

- Estado totalmente antisimétrico: $P_\alpha |\psi_A\rangle = E_\alpha |\psi_A\rangle$

Fijos que ahorc tot. antisimétrico no implica necesariamente un signo menos, según la paridad. Realmente lo que tenemos es un signo menos por cada transmutación (cada cambio a pares)

Es igual que antes podemos definir los proyectores sobre estos espacios totalmente sim. o antisim:

$$S = \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} P_{\alpha} \quad ; \quad A = \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} E_{\alpha} P_{\alpha}$$

Que podemos demostrar que son los proyectores que buscábamos, igual que con 2 partículas:

$$S^+ = S \quad ; \quad A^+ = A \quad ; \quad S^2 = S \quad ; \quad A^2 = A$$

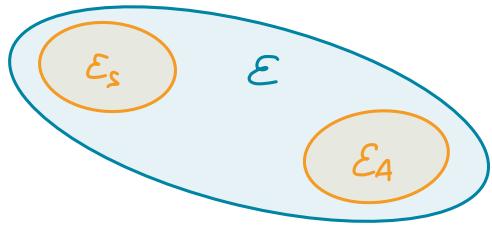
$$P_{\alpha} S |\psi\rangle = S |\psi\rangle \rightarrow S |\psi\rangle \text{ totalmente sim.}$$

$$P_{\alpha} A |\psi\rangle = E_{\alpha} A |\psi\rangle \rightarrow A |\psi\rangle \text{ totalmente antisim.}$$

Demo: usamos que para un α fijo $\sum_{\beta} P_{\alpha} P_{\beta} = \sum_{\beta} P_{\beta}$, volvemos a tener todas las permutaciones posibles, aunque en distinto orden. Idem $\sum_{\beta} E_{\alpha} E_{\beta} P_{\beta} = E_{\alpha} \sum_{\beta} E_{\beta} P_{\beta}$

También vemos que son ortogonales pero que NO son complementarios:

$$SA = AS = 0 \quad S + A \neq I$$



Por tanto, tenemos que proyectan sobre los subespacios E_S y E_A , dejando fuera parte de E .

Operadores Simétricos: por último, generalizamos la definición de operadores simétricos como aquellos que commutan con todos los operadores de commutación:

$$[O_S(1, 2, \dots, N), P_{\alpha}] = 0 \quad \text{para } \forall \alpha$$

5.3. POSTULADO DE SIMETRIZACIÓN

Ya tenemos todos los ingredientes para formular el postulado de simetrización en MC:

- Sólo los kets completamente simétricos o los completamente antisimétricos describen estados físicos. O sea los que viven en E_S o E_A .
- Los de E_S se llaman bosones y los de E_A fermiones.
- Las partículas de espín entero son bosones y las de espín semientero son fermiones.

Notas:

- Esta última regla es puramente empírica en MC, simplemente es lo que se ve en la naturaleza, pero en QFT el teorema de espín-estadística lo demuestra desde primeros principios.

↳ Hemos visto la teoría de Pauli para el \vec{s} del e^- , que ahora sabemos que son fermiones y por tanto antisim. Vimos que las matrices de Pauli que describen su espín no comutan (lógico, es un momento angular), pero sí que anticomutan: $\sigma_i \sigma_j = -\sigma_j \sigma_i$ ($i \neq j$). Coincidencia?

- Los nombres de fermiones y bosones vienen de su comportamiento estadístico. Según la mecánica estadística de Boltzmann, podemos reproducir las propiedades macroscópicas a partir de las distribuciones microscópicas de todos los constituyentes. Clásicamente la distribución de estos estados siguen la estadística de Maxwell-Boltzmann, donde todas las partículas son tratadas como distinguibles aunque sean idénticas. En MC no podemos hacer esto, y tenemos que meter el postulado de simetría. Esto nos lleva a dos posibilidades, la estadística de Bose-Einstein para estados simétricos (bosones) y la de Fermi-Dirac para antisimétricos (fermiones).

- Observables: como no podemos distinguir las partículas, los observables tienen que ser simétricos bajo cualquier permutación posible.

Ejemplos: $\vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{S}_i$; posición relativa $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$.

Antiejemplo: $\vec{r}_i - \vec{r}_j$: asume cuál es i y cuál j , no es inv bajo P_{ij} .

Es decir, un operador A será obs sólo si:

$$[A, P_\alpha] = 0 . \quad \forall P_\alpha$$

Esto asegura que tanto E_S como E_A son invariantes bajo observables. El caso más importante es el H , de forma que la evolución temporal no cambiará la simetría del problema (como debe ser, porque está en su naturaleza).

- Autovalores permitidos. Como el postulado de simetrización reduce el espacio E a $E_S \oplus E_A$, es posible que reduzca también los valores que podremos medir para un observable dado. Lo que prima es tener un ket en E_S o E_A , así que por mucho que un observable tenga entre su espectro en E un valor $A|\Psi_n\rangle = a_n|\Psi_n\rangle$, si $|\Psi_n\rangle$ no proyecta en E_S/E_A , el valor a_n está prohibido. Por ejemplo, si $|\Psi_n\rangle$ corresponde a un estado simétrico pero lo que tenemos son fermiones, no tendremos a_n en el espectro. En cierto modo, es lo mismo que pasaba con \vec{Z} , que sólo puede tener valores enteros por mucho que \vec{J} genérico también admita semienteros.

5.3.1. Estados físicos

Según el postulado existe un único estado físico que describe los bosones en E_S y fermiones en E_A , lo que elimina la degeneración por intercambio y sus problemas asociados que veíamos al principio.

La cosa entonces es cómo encontrar estos estados. Para ello seguimos la siguiente receta:

1. Construimos el ket que nos interese simplemente numerando las partículas de manera arbitraria, como si fuesen distintas.

2. Simetrizamos o antisimetrizamos aplicando S o A, según si tenemos bosones o fermiones.

3. Normalizamos.

Mejor lo ponemos en práctica con algunos ejemplos.

Ej.1: Dos partículas indistinguibles en estado $|u_i\rangle$ y $|u_j\rangle$

$$1. |\psi\rangle = |u_i, u_j\rangle \equiv |1: u_i, 2: u_j\rangle$$

$$2. \text{ Bosones: } |\psi_B\rangle = S|\psi\rangle = \frac{1+P_2}{2} |u_i, u_j\rangle = \frac{1}{2} (|u_i, u_j\rangle + |u_j, u_i\rangle)$$

$$\text{Fermiones: } |\psi_F\rangle = A|\psi\rangle = \frac{1-P_2}{2} |u_i, u_j\rangle = \frac{1}{2} (|u_i, u_j\rangle - |u_j, u_i\rangle)$$

3. La normalización varía según $u_i = u_j$ o no:

	Bosones	Fermiones
$u_i \neq u_j$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (u_i, u_j\rangle + u_j, u_i\rangle)$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (u_i, u_j\rangle - u_j, u_i\rangle)$
$u_i = u_j$	$ u_i, u_i\rangle$	$\circ \rightarrow \text{Excl. Pauli}$

Ej.2: Tres partículas en u_i, u_j, u_k

$$1. |\psi\rangle = |u_i, u_j, u_k\rangle \equiv |1: u_i, 2: u_j, 3: u_k\rangle$$

$$2. \text{ Bosones: } |\psi_B\rangle = S|\psi\rangle = \frac{1}{6} \sum (\text{los 6 órdenes distintos})$$

Fermiones: El truco para aplicar A es darnos cuenta que la simetría que buscamos, es decir antisim bajo cualquier cambio a pares, nos da el Levi-Civita ϵ_{ijk} , que no es más que un determinante. Esto es lo que se llama **determinante de Slater**:

$$|\Psi_A\rangle = A |\Psi\rangle = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} |1:u_i\rangle & |2:u_j\rangle & |2:u_k\rangle \\ |2:u_i\rangle & |2:u_j\rangle & |2:u_k\rangle \\ |3:u_i\rangle & |3:u_j\rangle & |3:u_k\rangle \end{vmatrix}$$

Si $\{u_i, u_j, u_k\}$ repiten, el determinante se anula, $|\Psi_A\rangle = 0$ Excl Pauli!

3. Normalizamos para cada caso de degeneración $\{u_i, u_j, u_k\}$.

Ej. 3: Caso general: base en Es y EA

Consideremos N part. idénticos en u_1, u_2, \dots, u_p estados posibles. Para formar una base compatible con el postulado de simetrización tenemos que tener en cuenta que estados relacionados por permutaciones ya no son independientes. Empecemos por los bosones.

N bosones. Podremos colocarlos de cualquier manera a lo largo de los estados p , desde tener todos en u_1 hasta uno en cada uno si $N=p$, por ejemplo

Cada una de estas configuraciones será un estado ortogonal a los demás y podremos construirlo en Es siguiendo los pasos de simetrización anteriores.

Sin embargo, en estos casos suele ser más cómodo introducir el concepto de número de ocupación, que nos dice cuántos bosones tenemos en cada estado:

$$\underbrace{|n_1, n_2, \dots, n_p\rangle = C S |L: u_1, \dots, n_1: u_1, n_1+1: u_2, \dots, n_1+n_2: u_2, \dots\rangle}_{\sum n_k = N} \xrightarrow{\text{simetrizado}} \underbrace{n_1 \text{ bosones en } u_1}_{\text{normalizado: } \frac{N!}{n_1! n_2! \dots}}$$

Esto formará una base ortonormal, que serán ortogonales a menos que todos los n_k sean iguales.

N Fermiones. En principio podemos hacer lo mismo y también hablar del número de ocupación, lo único que el principio de exclusión de Pauli nos dice que solo podemos tener $n_k=0$ ó 1 . Esto ya nos dice que si tenemos más fermiones que estados, $N > p$, estamos muertos.

De cara a formar los vectores de nuestra base, la cosa también cambia un poco porque ahora tenemos que antisimetrizar, que lo volveremos a hacer con los determinantes de Slater. Sí, en plural, porque ahora podremos tener varios:

- $N = p$: tendremos un fermión en cada estado y un único determinante de Slater (igual que el Ej. 2):

$$|\psi_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |L:u_1\rangle & |L:u_2\rangle & \dots & |L:u_p\rangle \\ ; & ; & & ; \\ |N:u_1\rangle & |N:u_2\rangle & \dots & |N:u_p\rangle \end{vmatrix}$$

- $N < p$: tendremos varias opciones, ya que sólo llenamos N de los p estados. Cada una de estas configuraciones será ortogonal a las demás y la construimos con su det. de Slater.

- $N > p$: imposible encajar tantos fermiones (excl. Pauli).

Ej. Barión Δ^{++} . [Dejarlo como ejercicio?]

Un barión es una partícula formada por 3 quarks (o 3 antiquarks), siendo los quarks partículas fundamentales de $s=1/2$, y por tanto fermiones. La carga de un barión es la suma de cargas de los quarks. En el caso del Δ^{++} , la única opción que tenemos es que esté formada por 3 quarks u, cada uno con carga $+2/3$. ($m_{\Delta^{++}} \sim 1.2 \text{ GeV}$, así que no puede tener otros quarks, que tampoco sé si se conocían en aquél entonces...). Como sólo podemos tener u-s con $s=\pm 1/2$, sólo podemos juntar 2 quarks u, así que es imposible tener uuu.

Además, el espín de Δ^{++} es $s = \frac{3}{2}$, así que tendríamos que alinear los 3 espines de los quarks para que sumen $s = \frac{3}{2}$. Es decir, un Δ^{++} tendría que estar formado por 3 quarks u con el mismo espín, que está mega-excluido por el principio de Pauli.

Pero el Δ^{++} con $s = \frac{3}{2}$ existe. ¿Cómo es posible?

Esta contradicción entre teoría y experimento llevó a Gell-mann a extender la teoría (creo que en 1965). Dijo que para poder tener 3 quarks en el mismo estado y espín pero seguir cumpliendo el principio de exclusión de Pauli debían tener algún número cuántico adicional y con al menos 3 valores distintos. A este número cuántico lo llamó color, por analogía a la teoría de color de toda la vida de pintura, y dijo que venían en 3 colores: rojo, verde y azul. De esta forma el Δ^{++} estaría formado por:

$$|\Delta^{++}, m=\frac{3}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{6!}} \begin{vmatrix} |1: u_r, \uparrow\rangle & |2: u_s, \uparrow\rangle & |2: u_g, \uparrow\rangle \\ |2: u_r, \uparrow\rangle & |2: u_s, \uparrow\rangle & |2: u_g, \uparrow\rangle \\ |3: u_r, \uparrow\rangle & |3: u_s, \uparrow\rangle & |3: u_g, \uparrow\rangle \end{vmatrix}$$

\hookrightarrow los 3 u-s con spin-up.

Esto fue el inicio de la cromodinámica cuántica, nuestra teoría cuántica de campos de la interacción nuclear fuerte que se encarga de mantener unidos los núcleos.

5.4. ÁTOMOS MULTIELECTRÓNICOS

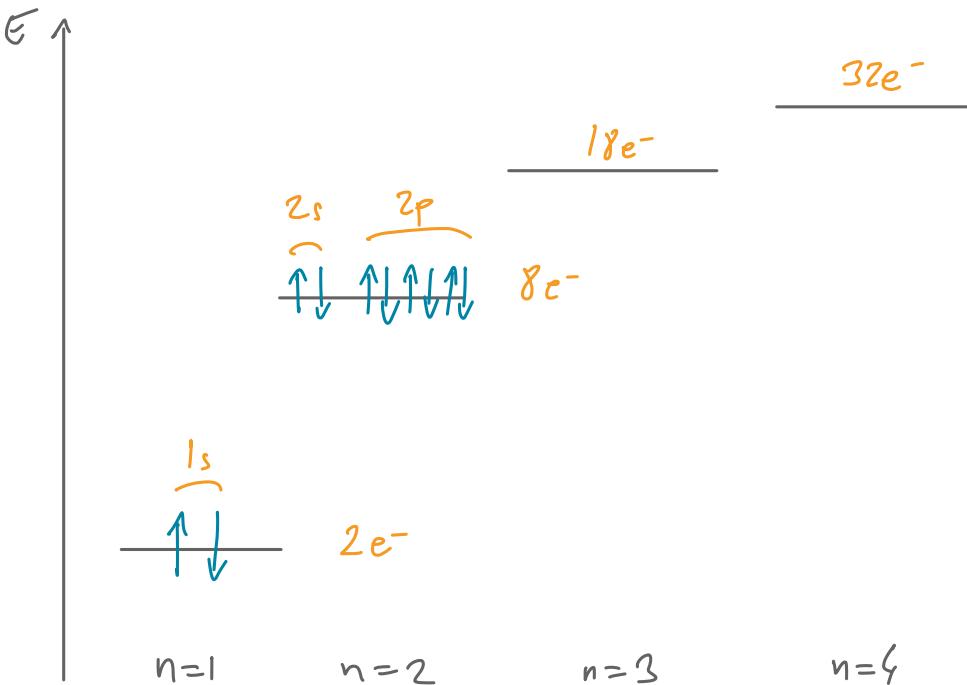
Como aplicación de lo aprendido terminamos comentando muy por encima los átomos multielectrónicos, que verán en más detalle en atómica.

5.4.1. Exclusión de Pauli

La consecuencia más importante de lo que hemos visto en este tema es que la antisimetría de la f.d.o. de fermiones prohíbe tener dos de ellos con en el mismo estado, lo que conocemos como principio de exclusión de Pauli.

Como los e^- tienen $s=1/2$, son fermiones y por tanto cumplirán este principio. De hecho, Pauli lo propuso para explicar por qué los e^- no colapsaban todos al estado fundamental, aunque ya hemos visto que es mucho más profundo y aplica a todos los fermiones.

Para entender cómo aplica este principio a los átomos multielectrónicos, empezamos haciendo la aproximación brutal y no-realista de despreciar la interacción entre los electrones. De esta forma, cada electrón vivirá en un potencial como el del átomo de hidrógeno, simplemente un poco más intenso por su carga z , pero con niveles de energía igualmente distribuidos y degenerados.



Para obtener el estado fundamental de un átomo con Z electrones, simplemente iniciamos llenando los niveles más bajos teniendo en cuenta que la degeneración máxima de cada nivel sera $2n^2$.

Nota: este juego de llenar los niveles más bajos hasta quedarnos sin e^- aplica a todos los sistemas con fermiones. Al nivel de energía más alto alcanzado se le dice energía de Fermi.

Una vez que tengamos identificados los Z niveles más bajos, que puede ser una configuración o varios degenerados, calcularíamos el det. de Slater de cada caso para construir las funciones de onda.

5.4.2. Interacción entre electrones

Volviendo al mundo real, los e^- se sentirán entre sí, de hecho repeliéndose de una manera no despreciable. El Hamiltoniano completo será:

$$H = \sum_{i=1}^z \left(\frac{p_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$$

Este término extra lo jode todo. No podemos tratar los e^- de manera independiente, y además no es central, así que estamos muertos. De hecho, no sabemos resolverlo analíticamente ni para el $z=2$ de Helio.

Este término tampoco es pequeño, así que no podemos despreciarlo ni tratarlo perturbativamente. Pero aquí es donde entra la magia de las aproximaciones. En un acto de idea feliz, podemos escribir el H como un potencial central para cada e^- más cosas:

$$H = \sum_{i=1}^z \left(\frac{p_i^2}{2m_e} + V_c(r_i) \right) + W$$

Con

$$W = - \sum_{i=1}^z \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^z V_c(r_i)$$

En general esto es un cambio trivial, sin importancia. La magia viene en elegir el **potencial central $V_c(r_i)$** de forma que W sea pequeño, para tratarlo de manera perturbativa o simplemente despreciarlo.

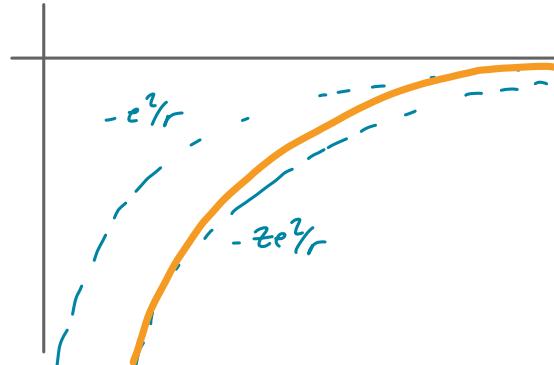
Si conseguimos hacer esto tenemos básicamente 2 electrones libres en un pot. central, que eso sí podemos resolver.

Cómo elegir el V_c adecuado es complicado y requiere mucha prueba y error, ya que el truco está en hacerlo por autoconsistencia, de forma que las soluciones que se obtienen para las distribuciones de los electrones se parezcan a las que hemos asumido para construir el V_c que estamos resolviendo.

No vamos a meternos en esos tráos, pero sí que podemos decir algo sobre los casos límite. El efecto más grande de los e^- será apantallar la carga positiva del núcleo. Si un e^- está lejos del núcleo, veré de manera efectiva 2 protones y $(Z-1)e^-$, mientras que si está cerca del núcleo veré los 2 protones. Es decir:

$$V_c(r) \sim -\frac{e^2}{r} \quad r \text{ grande}$$

$$V_c(r) \sim -\frac{ze^2}{r} \quad r \text{ pequeño}$$



Aunque no sepamos la forma exacta de V_c , está claro que no puede ser simplemente un $1/r$, que era el origen de la degeneración accidental del átomo H, lo que hace que la energía dependa sólo

de $n = k + l$. Como esto ahora se rompe, tendremos energías que dependerán tanto de n como de l . De m no, porque sigue siendo central.

Aunque ahora tengamos $E \equiv E_{\text{ne}}$, la interpretación jerárquía de los números cuánticos sigue siendo la misma. Para un l dado, subir en n aumentará la energía (por definición de las soluciones radiales):

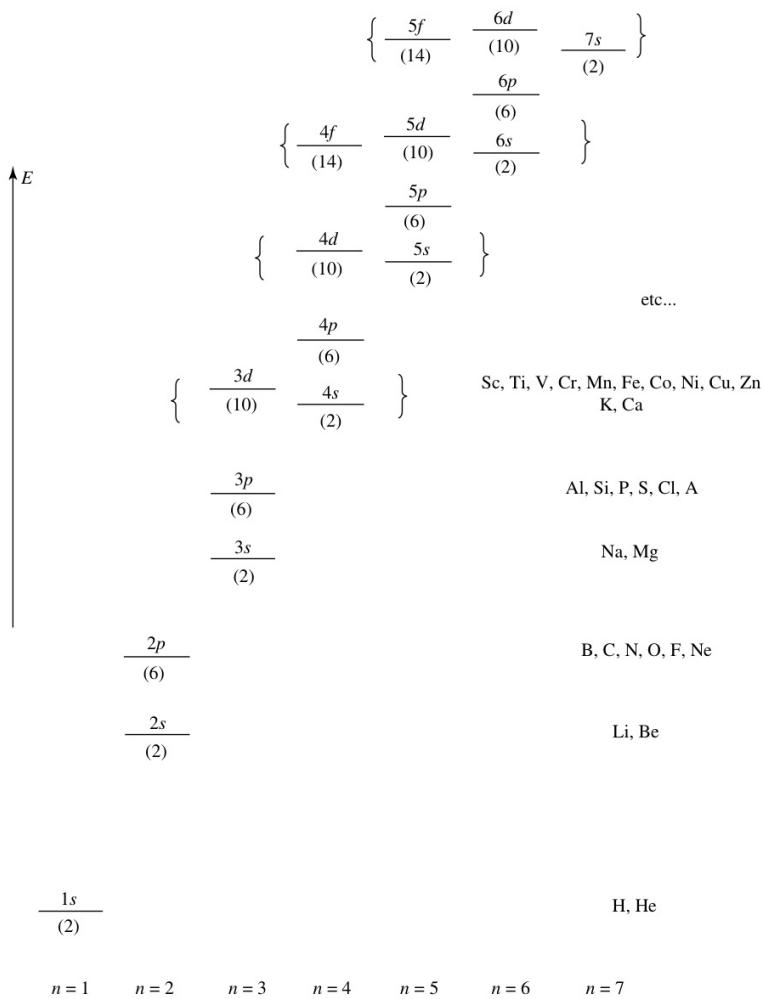
$$E_{\text{ne}} > E'_{\text{ne}} \Leftrightarrow n > n'$$

Los valores de l irán igual que siempre $l = 0, 1, \dots, n-1$ y, para cada n , harán que suba la energía:

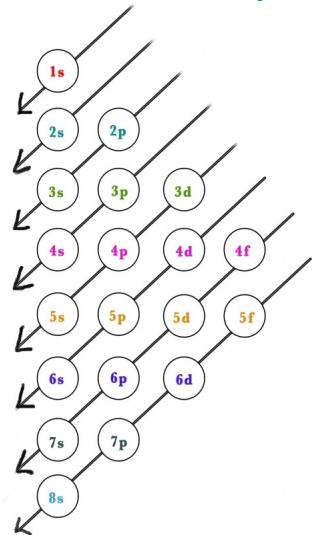
$$E_{n0} < E_{n1} < \dots < E_{n-1}$$

Esto lo podemos entender porque a menor l , menor barrera centrifuga, así que tenemos f.d.o. más penetrantes que sienten menor apantallamiento.

Combinando las dos cosas podemos distorsionar los niveles de energía anteriores hacia algo más realista. Vemos que cada capa n se separa en función de l , cada vez con más energía. De hecho, para l altos empezamos a tener niveles de energía iguales o mayores que el siguiente n con l más bajos. Esto nos lleva a la regla de Hund para llenar los orbitales.



REGLA DE HUND



Nota: hay niveles que están tan cerca que no siempre cumplen la regla de Hund y a veces se cambian. Recuerda que sólo hemos hecho algo aproximado.

Una vez definido el orden de los niveles, los vamos rellenando igual que antes, completando cada capa antes de empezar con la siguiente, y construyendo los autoestados antisimétrizados con los determinantes de Slater correspondientes.

Notas finales:

- Siguiendo estas reglas podemos explicar la tabla periódica completa. ¡que mate, química.
- Cuando tenemos una capa o subcapa completa existe sólo un determinante de Slater, pero si no tenemos muchos. Por ejemplo el C ($Z=6$) termina en $2p^2$, así que tenemos 15 formas de repartir los 2 últimos e^- entre los 6 estados de $2p$, y cada uno tendrá su det. de Slater para antisimetrizar.
- Todo esto se refiere al estado fundamental. Los estados excitados se conseguirán subiendo uno o varios e^- a capas superiores.
- Notación Espectroscópica: como vereís en atómica, los orbitales en átomos multielectrónicos se suelen etiquetar en función de su J, L y S totales, que tiene sentido ya que son operadores simétricos. La notación que se sigue es:
 $n^{2S+1} L_J$

Donde el J importa por la estructura fina. Pero para eso tenemos que adentrarnos en teoría de perturbaciones...

TEMA 6: TEORÍA DE PERTURBACIONES ESTACIONARIAS

OUTLINE:

6.1. INTRODUCCIÓN TEORÍA DE PERTURBACIONES

Motivar métodos aprox y teoría de pert. Clasificarlo y presentar esquema de lo que queda de curso.

6.2. TEORÍA DE PERTURBACIONES ESTACIONARIA

Presentación problema. Expansión perturbativa.

6.3 CASO NO-DEGENERADO

Solución genérica.

Ejemplo: partícula cargada en osc. armónico más campo eléctrico.

6.4. CASO DEGENERADO

Solución genérica.

Ejemplo: 2 partículas en osc. armónico con interacción.

6.1. INTRODUCCIÓN: TEORÍA DE PERTURBACIONES

Como hemos dicho muchas veces, hay muy pocos problemas que podemos resolver de manera exacta analíticamente. Hemos visto los potenciales centrales Keplerianos, el osc. armónico, los pozos infinitos... y hay poco más que se pueda hacer exacto en general. Y todo esto claro asumiendo que tenemos como mucho dos partículas, que por suerte hemos visto que se puede reducir a un problema de sólo una partícula (ficticia y de masa reducida). En cuanto tengamos 3 partículas (sí, sólo 3), se acaba lo de hacer las cosas en full glory.

En estos casos, que son los más comunes y realistas, no nos queda otra que recurrir a métodos numéricos o a aproximaciones. A veces incluso a ambas a la vez

En este tema, y en lo que queda de curso, nos vamos a centrar en la segunda opción: en los métodos aproximados. Al fin y al cabo, por algo la física es la ciencia de las aproximaciones.

Básicamente lo que vamos a hacer es centrarnos en problemas en los que podemos desglosar el Hamiltoniano en una parte dominante y otra pequeña (ya iremos definiendo lo que es pequeña), es decir:

$$H = H_0 + H_1 \quad \text{con} \quad H_1 \ll H_0$$

De esta forma, H_0 nos dará una primera buena solución al problema, mientras que H_1 perturbará un poco estas soluciones, generando efectos a priori pequeños, pero observables con experimentos lo suficientemente precisos.

Siguiendo esta filosofía, vamos a desarrollar lo que llamamos teoría de perturbaciones, que la podemos clasificar en dos categorías:

Teoría de perturbaciones independientes del tiempo (=estacionarias).

Tenemos que $H_1 \neq H_1(t)$, de forma que nuestro objetivo seguirá siendo encontrar los estados estacionarios, o sea los autoestados de H :

$$H |\psi_n\rangle = (H_0 + H_1) |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle$$

Sólo tendremos un pequeño problema, y es que no tendremos ni pajolera idea de cómo resolverlo. Por suerte, sí que sabremos las soluciones de H_0 , así que podremos estudiar cómo las modifica (perturba) H_1 . Esto será importante para obtener valores más precisos de los niveles de energía y, más interesante aún, para romper algunas degeneraciones.

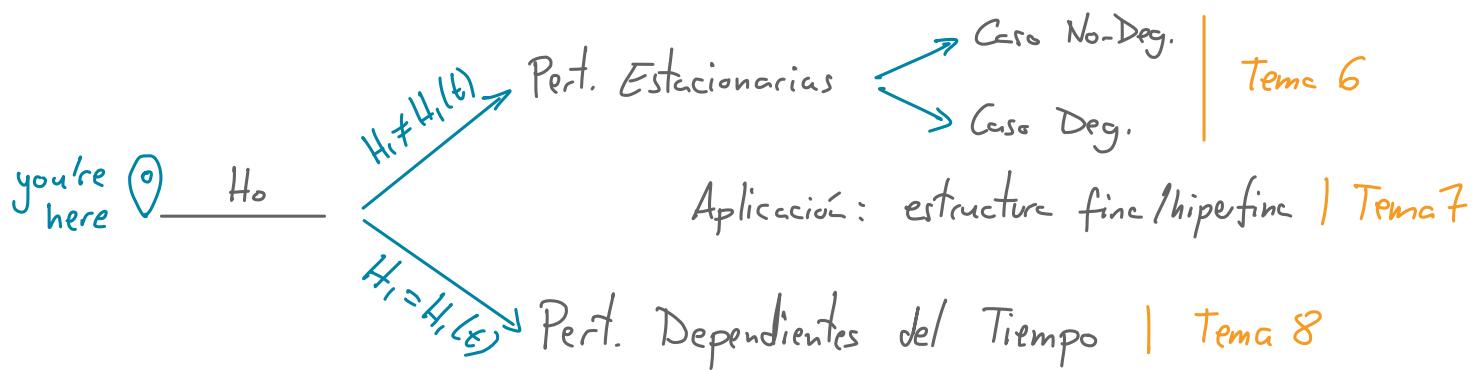
Teoría de perturbaciones dependiente del tiempo.

Ahora tendremos $H_1 = H_1(t)$, así que ya no estaremos hablando de estados estacionarios, o sea que siempre estarán en un mismo $|\psi_n\rangle$. Ahora podrán evolucionar según avanza t . A veces oscilando entre distintos

14n). Otros incluso transicionan a otro tipo de espectro, lo que nos llevará a resultados como la regla de oro de Fermi.

Las pert. estacionarias las veremos en este tema, primero para el caso no degenerado y luego para el degenerado. Las pert. dependientes del tiempo las estudiaremos en el Tema 8. Entre medias aplicaremos lo aprendido aquí a las correcciones relativistas de nuestro querido átomo de hidrógeno, lo que nos llevará a su estructura fina e hiperfina. Ese será el Tema 8.

Resumen de lo que quede de curso:



Nota: esto realmente es una herramienta más que algo teórico nuevo, así que las clases puramente teóricas serán menos, e intentaremos hacer más ejemplos para aplicarlo, que es como mejor se aprende (además de las hojas de problemas, claro).

6.2. TEORÍA DE PERTURBACIONES ESTACIONARIAS

Cuando hablamos de teorías estacionarias nos referimos a Hamiltonianos estáticos, independientes del tiempo. Así que nuestro objetivo será, como siempre, el de resolver la ecuación de autovalores para el Hamiltoniano,

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

pues sabemos que nos servirán para obtener los niveles de energía E_n y los autoestados $|\psi_n\rangle$, que juntos definirán la evolución temporal de cualquier estado.

El problema, como decíamos antes, es que sólo sabemos hacer esto analíticamente para cuatro casos simples. Así que tenemos que recurrir a métodos aproximados.

Los métodos perturbativos entran en juego cuando podemos dividir el Hamiltoniano en dos partes:

$$H = H_0 + H_1$$

- H_0 : efecto dominante y conocido. Digamos que da el efecto principal del problema. Suponemos además que sí podemos resolverlo analíticamente, de forma que conocemos sus autovalores $E_n^{(0)}$ y autovectores $|\psi_n^{(0)}\rangle$, que formarán una base ortonormal, como siempre:

$$H_0|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle$$

↳ base ortonormal: $\langle\psi_n^{(0)}|\psi_m^{(0)}\rangle = \delta_{nm}$; $\sum_n |\psi_n^{(0)}\rangle \langle\psi_n^{(0)}| = \mathbb{1}$.

- H_1 : pequeña perturbación sobre H_0 . Es la parte que complica el problema y no nos deja resolverlo analíticamente de manera exacta. Vamos a asumir que sus efectos son pequeños respecto a los de H_0 , por lo que escribimos:

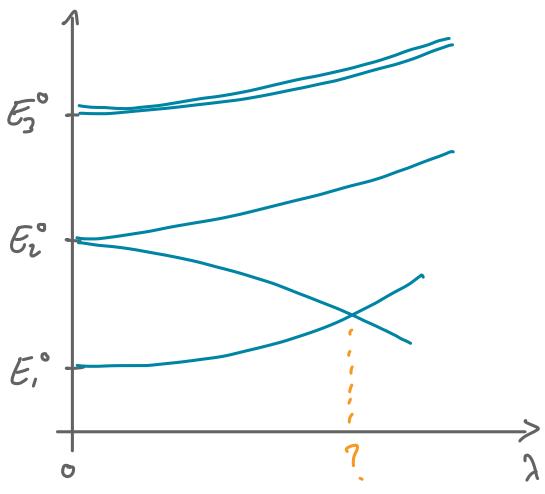
$$H_1 = \lambda W \quad \text{con } \lambda \ll 1$$

En lenguaje de andar por casa, estamos diciendo que H_0 y W son operadores del mismo tamaño, que tendrán autovalores del mismo orden, pero estamos introduciendo el parámetro adimensional para controlar explícitamente el tamaño relativo entre H_0 y H_1 .

Nota: hablar de tamaño de operadores de una manera matemáticamente rigurosa no siempre es fácil, y a veces no es unívoca (pedimos que todos los autovalores de H_1 sean más pequeños que todos los de H_0 ? pero tiene sentido comparar el más bajo de H_0 con el más alto de H_1 ? Y si alguno de H_0 es cero? Por ahora vamos a seguir un punto de vista más pragmático, estamos en física no en mates, y asumir que la jerarquía $H_1 \ll H_0$ es buena aproximación física. En cada caso iremos viendo en más detalle qué condición matemática es necesaria para que se cumpla y si tiene sentido.

Nuestra hipótesis entonces es que H_1 va a distorsionar lo que ya conocemos de H_0 , tanto los niveles de energía como los autoestados, y que el tamaño de la distorsión vendrá controlado por λ . Básicamente tenemos:

$$H \rightarrow H(\lambda) = H_0 + \lambda W \quad \text{y} \quad H(\lambda) | \psi_n(\lambda) \rangle = E_n(\lambda) | \psi_n(\lambda) \rangle$$



Esquemáticamente, podemos tener los 3 casos que vemos en la figura, en la que los niveles de energía de H_0 se distorsionan según crece λ :

- Niveles no degenerados se mod. fican.
- Niveles degenerados rompen la degeneración.
- Niveles degenerados siguen degenerados, aunque con energías modificadas

En principio, podría ocurrir que a un cierto valor de λ aparezcan nuevas degeneraciones. Sin embargo, esto implicaría que los efectos de H_1 son del mismo orden que los ΔE^0 , que veremos que puede poner en entredicho nuestra expansión perturbativa.

Pero, cómo obtenemos estas soluciones en función de λ ? La clave está en que conocemos los autoestados de H_0 , de forma que:

→ En el límite $\lambda \rightarrow 0$ debemos recuperar las soluciones de H_0 :

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} E_n(\lambda) = E_n^{(0)} \quad ; \quad \lim_{\lambda \rightarrow 0} |\psi_n(\lambda)\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle$$

→ Las soluciones $|\psi_n^{(0)}\rangle$ forman una base del espacio de Hilbert, así que podemos expandir las soluciones que buscamos en esta base:

$$|\psi_n(\lambda)\rangle = \sum_m C_{nm}(\lambda) |\psi_m^{(0)}\rangle$$

y reducir el problema a la búsqueda de los coeficientes $C_{nm}(\lambda)$.

Juntando ambas cosas, y como λ es pequeño, parece que tiene sentido expandir en potencias de λ :

$$E_n(\lambda) = \sum_{q=0}^{\infty} \lambda^q E_n^{(q)} = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots$$

$$|\varphi_n(\lambda)\rangle = \sum_{q=0}^{\infty} \lambda^q |\varphi_n^{(q)}\rangle = |\varphi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\varphi_n^{(1)}\rangle + \dots$$

Esta es la base de nuestra teoría de perturbaciones, básicamente vamos corrigiendo nuestra hipótesis inicial de sólo H_0 aumentando la precisión con términos en λ . Que para calcularlos, las metemos en la ecuación que queremos que cumplan:

$$H(\lambda) |\varphi_n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda) |\varphi_n(\lambda)\rangle$$

$$\Rightarrow (H_0 + \lambda W) \sum_{q \geq 0} \lambda^q |\varphi_n^{(q)}\rangle = \sum_{q \geq 0} \lambda^q E_n^{(q)} \sum_{q \geq 0} \lambda^q |\varphi_n^{(q)}\rangle$$

y pedimos que se cumpla a todo orden λ .

* Orden λ^0 : $H_0 |\varphi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\varphi_n^{(0)}\rangle \quad \checkmark \text{ by construction}$

* Orden λ^1 : $(H_0 + \lambda W) (|\varphi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\varphi_n^{(1)}\rangle) = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)}) (|\varphi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\varphi_n^{(1)}\rangle)$

$$\lambda (H_0 |\varphi_n^{(1)}\rangle + W |\varphi_n^{(0)}\rangle) + \mathcal{O}(\lambda^2) = \lambda (E_n^{(0)} |\varphi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |\varphi_n^{(0)}\rangle) + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

$$\Rightarrow (H_0 - E_n^{(0)}) |\varphi_n^{(1)}\rangle + (W - E_n^{(1)}) |\varphi_n^{(0)}\rangle = 0$$

A lo que tendremos que añadir la condición de normalización:

$$|\varphi_n(\lambda)\rangle = |\varphi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\varphi_n^{(1)}\rangle + \dots$$

trabajamos en $O(\lambda)$

$$\langle \varphi_n(\lambda) | \varphi_n(\lambda) \rangle = \underbrace{\langle \varphi_n^{(0)} | \varphi_n^{(0)} \rangle}_1 + \lambda (\langle \varphi_n^{(0)} | \varphi_n^{(1)} \rangle + \langle \varphi_n^{(1)} | \varphi_n^{(0)} \rangle) + \underbrace{O(\lambda^2)}_1 = 1$$

$$\Rightarrow \langle \varphi_n^{(0)} | \varphi_n^{(1)} \rangle = 0 \quad (\text{lo usaremos más adelante})$$

↳ Estamos fijando la fase global de $|\varphi_n(\lambda)\rangle$ para que $\langle \varphi_n^{(0)} | \varphi_n(\lambda) \rangle$ sea real, de forma que $\langle \varphi_n^{(0)} | \varphi_n^{(0)} \rangle$ son reales.

⊕ Orden λ^n :

$$(H_0 + \lambda W)(|\varphi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\varphi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\varphi_n^{(2)}\rangle) = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)}) (|\varphi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\varphi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\varphi_n^{(2)}\rangle)$$

↓ Dejar como ejercicio

$$(H_0 - E_n^{(0)}) |\varphi_n^{(2)}\rangle + (W - E_n^{(1)}) |\varphi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(2)} |\varphi_n^{(0)}\rangle = 0$$

Y la normalización: (dejar como ejercicio)

$$\langle \varphi_n(\lambda) | \varphi_n(\lambda) \rangle = (\langle \varphi_n^{(0)} | + \lambda \langle \varphi_n^{(1)} | + \lambda^2 \langle \varphi_n^{(2)} |) (|\varphi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\varphi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\varphi_n^{(2)}\rangle)$$

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

$$\langle \varphi_n^{(2)} | \varphi_n^{(0)} \rangle = \langle \varphi_n^{(0)} | \varphi_n^{(2)} \rangle = -\frac{1}{2} \langle \varphi_n^{(1)} | \varphi_n^{(1)} \rangle$$

Y así para todos los órdenes $\lambda^q \dots$

Nota: Todo esto se basa en que conocemos las soluciones de H_0 . Y si no lo sabemos? Pues básicamente no podemos utilizar estos métodos perturbativos y tenemos que recurrir a otros métodos aproximados, como el método variacional. Lo podemos comentar más adelante.

6.3. CASO NO DEGENERADO

Empezamos estudiando el caso más simple: cómo se modifica un autoestado $|\psi_n^{(0)}\rangle$ correspondiente al nivel de energía $E_n^{(0)}$ que no está degenerado.

Vamos a asumir también que λ es lo suficientemente pequeña como para evitar nuevas degeneraciones del nivel n con algún otro estado m diferente de H_0 . De esta forma, podemos hablar de correspondencia

$$|\psi_n^{(0)}\rangle \xrightarrow{\lambda \neq 0} |\psi_n(\lambda)\rangle ; \quad E_n^{(0)} \xrightarrow{\lambda \neq 0} E_n(\lambda)$$

O, visto al revés, tendremos:

$$|\psi_n(\lambda)\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \dots$$

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots$$

Nota: esta identificación a orden bajo no tiene por qué ser trivial en casos degenerados, pues tendremos varios estados con los que identificar el límite $\lambda \rightarrow 0$.

Para sacar las correcciones a cada orden λ , usamos las ecuaciones que hemos visto antes.

Correcciones primer orden $\mathcal{O}(\lambda)$.

Las ecuaciones eran:

$$(H_0 - E_n^{(0)})|\psi_n^{(1)}\rangle + (W - E_n^{(1)})|\psi_n^{(0)}\rangle = 0$$

$$\langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 0$$

→ Correcciones a la energía:

Multiplicamos la primera ecuación por $\langle \psi_n^{(0)} |$:

$$\underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | H_0 - E_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle}_{\textcircled{1}} + \langle \psi_n^{(0)} | W - E_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 0$$

$$\langle \psi_n^{(0)} | W | \psi_n^{(0)} \rangle - E_n^{(1)} = 0$$

$$\Rightarrow E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | W | \psi_n^{(0)} \rangle$$

$$\Rightarrow E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \langle \psi_n^{(0)} | H_\lambda | \psi_n^{(0)} \rangle + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

Para estados no degenerados, la corrección a primer orden a la energía es simplemente el valor esperado de la perturbación H_λ sobre el propio autoestado $|\psi_n^{(0)}\rangle$.

→ Corrección al autoestado:

Ahora en vez de multiplicar por $\langle \varphi_n |$, multiplicamos por todos los demás. Como esto sí pueden estar g_m -degenerados, añadimos un índice $i = 1, \dots, g_m$.

$$H_0 |\varphi_{mi}^{(o)}\rangle = E_m^{(o)} |\varphi_{mi}^{(o)}\rangle, \quad m \neq n, \quad i = 1, \dots, g_m$$

En principio
cada nivel m
puede tener una
deg. diferente

Multiplicando la ecuación $\mathcal{O}(\lambda)$ por $\langle \varphi_{mi}^{(o)} |$:

$$\langle \varphi_{mi}^{(o)} | H - E_n^{(o)} | \varphi_n^{(1)} \rangle + \langle \varphi_{mi}^{(o)} | W - E_n^{(1)} | \varphi_n^{(o)} \rangle = 0$$

$$(E_m^{(o)} - E_n^{(o)}) \langle \varphi_{mi}^{(o)} | \varphi_n^{(1)} \rangle + \langle \varphi_{mi}^{(o)} | W | \varphi_n^{(o)} \rangle = 0$$

$$\Rightarrow \langle \varphi_{mi}^{(o)} | \varphi_n^{(1)} \rangle = \frac{\langle \varphi_{mi}^{(o)} | W | \varphi_n^{(o)} \rangle}{E_n^{(o)} - E_m^{(o)}}$$

Esto nos dice como se proyecta, o sea sus coeficientes, el estado $|\varphi_n^{(1)}\rangle$, que buscamos sobre todos los estados $|\varphi_{mi}^{(o)}\rangle$ ortogonales a $|\varphi_n^{(o)}\rangle$. Para sacar la proyección sobre el propio $|\varphi_n^{(o)}\rangle$, usamos la condición de normalización, que nos dice que son ortogonales:

$$\langle \varphi_n^{(o)} | \varphi_n^{(1)} \rangle = 0$$

Juntando todo:

$$|\varphi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{g_m} \frac{\langle \varphi_{mi}^{(o)} | W | \varphi_n^{(o)} \rangle}{E_n^{(o)} - E_m^{(o)}} |\varphi_{mi}^{(o)}\rangle$$

$$|\varphi_n(\lambda)\rangle = |\varphi_n^{(o)}\rangle + \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{g_m} \frac{\langle \varphi_{mi}^{(o)} | H_1 | \varphi_n^{(o)} \rangle}{E_n^{(o)} - E_m^{(o)}} |\varphi_{mi}^{(o)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

Notas:

- A primer orden, $|\psi_n^{(0)}\rangle$, recibe correcciones de todos los demás estados, mientras que la condición de normalización evita las autocorrecciones.
- Decimos que H_1 introduce una mezcla entre los estados originales, que será mayor cuanto más intensa sea el acoplamiento que H_1 induce entre $|\psi_n^{(0)}\rangle$ y $|\psi_m^{(0)}\rangle$, y también cuanto menor sea su $\Delta E^{(0)}$, o sea cuanto más cerca estén en energía.
- En particular, nos dice que dos estados se mezclarán sólo si H_1 tiene elementos de matriz no nulos entre ellos.
- Al hacer la expansión explícita, vemos que lo que realmente debe ser pequeño para que este expansión tenga sentido es la mezcla entre estados:

$$\frac{\langle \psi_m^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \ll 1$$

es decir, necesitamos que la perturbación de H_1 sea lo suficientemente pequeña para que no distorsione la jerarquía que tenemos en H_0 . Esto es justo lo que pedímos al asumir que no aparecerán nuevas degeneraciones.

Correcciones a segundo orden: λ^2

Ahora tenemos:

$$(H_0 - E_n^{(0)})|\psi_n^{(2)}\rangle + (W - E_n^{(1)})|\psi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle = 0$$

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle = \langle \psi_n^{(2)} | \psi_n^{(0)} \rangle = -\frac{1}{2} \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle$$

→ Correcciones a la energía:

Igual que antes, multiplicamos por $\langle \psi_n^{(0)} |$:

$$\underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | H - E_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle}_0 + \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | W - E_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle}_0 - \langle \psi_n^{(0)} | E_n^{(2)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 0$$

$$\Rightarrow E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | W | \psi_n^{(1)} \rangle$$

Sustituimos $|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_i \frac{\langle \psi_{ni}^{(0)} | W | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\psi_{ni}^{(0)}\rangle$

$$\Rightarrow E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{g_m} \frac{1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \langle \psi_{ni}^{(0)} | W | \psi_n^{(0)} \rangle \langle \psi_n^{(0)} | W | \psi_{ni}^{(0)} \rangle$$

$$\Rightarrow E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{g_m} \frac{|\langle \psi_{ni}^{(0)} | W | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

$$\Rightarrow E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \langle \psi_n^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle + \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{g_m} \frac{|\langle \psi_{ni}^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

La corrección de segundo orden introduce sólo correcciones de los estados ortogonales con los que se mezcla, crece con el mix, decrece con ΔE , y los estados con más/menos energía siempre reducen/aumentan $E_n(\lambda)$.

→ Corrección al autoestado:

Igual que antes, ahora multiplicamos por los $\langle \varphi_m |$. La normalización... mismas cuentas, nada nuevo.

Nota importante: En los casos que hemos estudiado, vemos que $E_n^{(1)}$ depende realmente de $| \varphi_n^{(0)} \rangle$, que $E_n^{(2)}$ depende de $| \varphi_n^{(1)} \rangle$... y esto será así en general, ya que el orden más alto entrará como:

$$(H_0 - E_n^{(0)}) | \varphi_n^{(q)} \rangle + \dots = 0 \quad (\text{ec. } \mathcal{O}(\lambda^q))$$

que se anulará al proyectar sobre $\langle \varphi_n^{(0)} |$ para calcular la corrección $E_n^{(q)}$.

Por tanto, si trabajamos a $\mathcal{O}(\lambda^q)$, normalmente calcularemos la energía hasta $\mathcal{O}(\lambda^q)$, pero los autovalores a $q-1$:

$$\mathcal{O}(\lambda^q) : \begin{cases} E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \dots + \lambda^q E_n^{(q)} \\ | \varphi_n(\lambda) \rangle = | \varphi_n^{(0)} \rangle + \dots + \lambda^{q-1} | \varphi_n^{(q-1)} \rangle \end{cases}$$

6.3.1. Ejemplo: oscilador armónico cargado en un campo eléctrico

Consideramos un potencial armónico unidimensional:

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$$

Además asumimos que la partícula tiene carga q y sometida a un campo eléctrico uniforme E . Clásicamente esto nos daría una energía potencial $-qE\Delta x$. Si tomamos el convenio de que esta energía es cero en $x=0$ y cuantizamos, tenemos:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 - qEx$$

Usando los operadores a y a^\dagger , podemos ponerlo como:

$$H = \hbar\omega(a a^\dagger - \frac{1}{2}) + \lambda \hbar\omega(a^\dagger + a)$$

donde hemos definido $\lambda \equiv -\sqrt{\frac{q^2 E^2}{2m\hbar\omega^3}}$.

Este problema tiene solución analítica exacta [Cohen Fu]

$$E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2} - \lambda^2)$$

$$|\psi_n\rangle = e^{-\lambda(a^\dagger - a)} |n\rangle$$

con $|n\rangle$ las soluciones de H_0 :

$$H_0 |n\rangle = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) |n\rangle ; \quad a^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle ; \quad a |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle$$

Pero ahora imaginemos que no conocemos la solución exacta, pero que estamos en el régimen de λ pequeño, de forma que $\lambda \ll 1$. Probaremos a usar teoría de perturbaciones.

Primero identificamos

$$H = H_0 + \lambda W; \quad H_0 = \hbar\omega(a a^\dagger - \frac{1}{2}); \quad W = \hbar\omega(a^\dagger + a).$$

y los autoestados de H_0 los $|n\rangle$ de antes.

Tanto las correcciones a la energía como a los autoestados nos van a pedir sandwichear W sobre todas las combinaciones de $|n\rangle$, pero como tiene $(a^\dagger + a)$, sólo habrá dos que no se anulen:

$$\langle n+1 | W | ns \rangle = \hbar\omega \langle n+1 | a^+ | ns \rangle = \hbar\omega \sqrt{n+1}$$

$$\langle n-1 | W | ns \rangle = \hbar\omega \langle n-1 | a^- | ns \rangle = \hbar\omega \sqrt{n}$$

Aplicando ahora los resultados de anter:

$$E_n^{(0)} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$$

$$E_n^{(1)} = \langle n | W | ns \rangle = 0$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m | W | ns \rangle|^2}{E_n - E_m} = \hbar\omega^2 \left(\underbrace{\frac{n+1}{E_n - E_{n+1}}}_{-\hbar\omega} + \underbrace{\frac{n}{E_n - E_{n-1}}}_{+\hbar\omega} \right) = -\hbar\omega$$

$$\Rightarrow E_n(\lambda) = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) - \lambda^2 \hbar\omega + \dots \rightarrow \text{El Cohen dice que el resto salen cero.}$$

$$|\psi_n^{(0)}\rangle = |ns\rangle$$

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle m | W | ns \rangle}{E_n - E_m} = -\sqrt{n+1} |n+1\rangle + \sqrt{n} |n-1\rangle$$

$$\Rightarrow |\psi_n(\lambda)\rangle = |ns\rangle - \lambda \sqrt{n+1} |n+1\rangle + \lambda \sqrt{n} |n-1\rangle + \dots$$

Que coinciden con las soluciones exactas a orden bajo:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} - \lambda^2\right)$$

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &= e^{-\lambda(a^+ - a^-)} |ns\rangle = |ns\rangle - \lambda a^+ |ns\rangle + \lambda a^- |ns\rangle + \dots \\ &= |ns\rangle - \lambda \sqrt{n+1} |n+1\rangle + \lambda \sqrt{n} |n-1\rangle + \dots \end{aligned}$$

6.4. Caso DEGENERADO

Miramos ahora como se perturba un caso degenerado, es decir, un nivel de energía E_n con degeneración g_n :

$$H_0 |\psi_{ni}^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_{ni}^{(0)}\rangle \quad \text{con } i=1, 2, \dots, g_n$$

La idea es exactamente la misma que en el caso sin degeneración, aunque nos encontramos con un problema: nuestra teoría de perturbaciones se basa en que en el límite $\lambda \rightarrow 0$ recuperamos la energía y autoestados del nivel n de H_0 . En la $E_n(\lambda)$, el límite está claro porque sólo tenemos una $E_n^{(0)}$, pero en los autoestados la cosa no está tan clara. A cuál de todos los $|\psi_{ni}^{(0)}\rangle$ deberíamos converger? Lo único que sabemos es que para $\lambda \rightarrow 0$ nuestra solución debe pertenecer al subespacio creado por todos los autoestados degenerados con $E_n^{(0)}$, pero esto no nos sirve ni para fijar el orden más bajo.

Dicho de otra forma, lo que sabemos es que:

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} |\psi_{nj}(\lambda)\rangle = |\tilde{\psi}_{nj}^{(0)}\rangle \quad \text{con } \tilde{\psi}_{nj}^{(0)} \in E_n^{(0)} = \{|\psi_{ni}^{(0)}\rangle\}$$

donde hemos dejado el índice j para marcar las posibles degeneraciones que tenga el estado perturbado, que podrán ser las g_n de $|\psi_{ni}^{(0)}\rangle$ o menos, pero nunca más pues estamos asumiendo que la perturbación es pequeña y no genera nuevas degeneraciones, como mucho las remueve.

La cosa entonces es que no sabemos si los estados $|\tilde{\varphi}_{nj}^{(o)}\rangle$ y $|\varphi_{ni}^{(o)}\rangle$ serán los mismos o una combinación lineal. Pero esto lía un poco la cosa, porque ahora tenemos que trabajar con 3 bases:

$\{|\varphi_{ni}^{(o)}\rangle\} \rightarrow$ la que hemos construido para H_0

$\{|\varphi_{nj}(\lambda)\rangle\} \rightarrow$ la que queremos para H

$\{|\tilde{\varphi}_{nj}^{(o)}(\lambda)\rangle\} \rightarrow$ a la que converge $\{|\varphi_{nj}(\lambda)\rangle\}$ para $\lambda \rightarrow 0$.
[también serán autoestados de H_0]

La primera base es arbitraria, porque H_0 no nos da suficiente información para decidirnos. Así que vamos a ver si mirando las correcciones a primer orden podemos romper esta ambigüedad. La ecuación a $O(\lambda)$ será la misma que antes:

$$(H_0 - E_n^{(o)}) |\tilde{\varphi}_{nj}^{(1)}\rangle + (W - E_j^{(1)}) |\tilde{\varphi}_{nj}^{(o)}\rangle = 0$$

↗ Ojo: sólo sabemos que cuando $\lambda \rightarrow 0$ la energía depende sólo de n .
 En genérico puede depender también de j :
 $E_{nj}(\lambda) = E_n^{(o)} + \lambda E_j^{(1)} + \dots$

Proyectamos sobre $\langle \varphi_{ni}^{(o)} |$:

$$\langle \varphi_{ni}^{(o)} | H_0 - E_n^{(o)} | \tilde{\varphi}_{nj}^{(1)} \rangle + \langle \varphi_{ni}^{(o)} | W - E_j^{(1)} | \tilde{\varphi}_{nj}^{(o)} \rangle = 0$$

$$\Rightarrow \langle \varphi_{ni}^{(o)} | W | \tilde{\varphi}_{nj}^{(o)} \rangle = E_j^{(1)} \langle \varphi_{ni}^{(o)} | \tilde{\varphi}_{nj}^{(o)} \rangle$$

↑

Insertando $\sum_n \sum_{i=1}^{g_n} |\varphi_{ni}^{(o)}\rangle \langle \varphi_{ni}^{(o)}| = I$ y usando $\langle \varphi_{ni}^{(o)} | \tilde{\varphi}_{mj}^{(o)} \rangle = 0$ si $m \neq n$:

$$\sum_{i'=1}^{g_n} \langle \varphi_{ni}^{(o)} | W | \varphi_{ni'}^{(o)} \rangle \langle \varphi_{ni'}^{(o)} | \tilde{\varphi}_{nj}^{(o)} \rangle = E_{nj}^{(1)} \langle \varphi_{ni}^{(o)} | \tilde{\varphi}_{nj}^{(o)} \rangle$$

Nos sale una matriz de mezcla de W pero sólo en el subespacio E_n . Podemos verlo como una submatriz $g_n \times g_n$ de lo que sería toda la matriz de W entre dos estados arbitrarios, que la llamamos W_n para marcar que sólo actúa sobre E_n :

$$[W_n]_{ii'} = \langle \varphi_{ni}^{(o)} | W | \varphi_{ni'}^{(o)} \rangle$$

Con esta definición, lo que nos queda no es más que la ecuación de autoestados de W_n en el espacio E_n :

$$[W_n]_{ii'} \langle \varphi_{ni'}^{(o)} | \tilde{\varphi}_{nj}^{(o)} \rangle = E_{nj}^{(1)} \langle \varphi_{ni}^{(o)} | \tilde{\varphi}_{nj}^{(o)} \rangle$$

Nota: a mí me ayuda verlo matricialmente:

$$\left(\begin{array}{c|c} i' & \xrightarrow{i'} \\ \downarrow i & W_n \end{array} \right) \left(\begin{array}{c|c} i' & \downarrow |\tilde{\varphi}_{nj}^{(o)}\rangle \\ \downarrow i & \end{array} \right) = E_{nj}^{(1)} \left(\begin{array}{c|c} i & \downarrow |\tilde{\varphi}_{nj}^{(o)}\rangle \\ \downarrow i & \end{array} \right)$$

es decir, tenemos la ecuación de autoestados para W_n y $|\tilde{\varphi}_{nj}^{(o)}\rangle$, expresada en la base $\{|\varphi_{ni}^{(o)}\rangle\}$.

Y ya tenemos la ecuación que nos permite definir la base $|\tilde{\varphi}_{nj}^{(o)}\rangle$ que buscábamos: básicamente es la base que diagonaliza la perturbación W en cada subespacio E_n .

Esta última parte no es un pequeño detalle, es la clave de todo. Primero porque simplifica enormemente el problema: no es lo mismo diagonalizar W en todo el espacio e

para encontrar los autoestados full-strength, que hacerlo por partes en cada subespacio E_n , que normalmente tendrán dimensión manejable.

Segundo, al hacerlo en cada E_n , sabemos que no nos cargaremos el trabajo hecho al diagonalizar H_0 . Esto no es cierto en genérico, ya que en general $[H_0, W] \neq 0$, así que no tenemos por qué tener una base común para ambos en todo E . Pero como estamos en E_n , todos los estados están degenerados y cualquier combinación lineal suya seguirá siendo autoestado de H_0 con energía $E_n^{(0)}$. Esto es lo que nos permite encontrar una base $| \tilde{\Phi}_{nj}^{(0)} \rangle$ común para H_0 y W_n en cada E_n .

Por tanto, para incluir los efectos de W a primer orden, todo lo que tenemos que hacer es diagonalizar W en cada subespacio E_n . Esto nos definirá los autoestados a orden cero y la corrección a k energías a $\mathcal{O}(\lambda)$. Por pasos:

1. Resolvemos H_0 : $H_0 |\varphi_{ni}^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} |\varphi_{ni}^{(0)} \rangle$, $i = 1, \dots, g_n$.

2. En cada E_n , construimos $W_n = \langle \varphi_{ni}^{(0)} | W | \varphi_{ni}^{(0)} \rangle$.

3. Diagonalizamos para sacar $| \tilde{\Phi}_{nj}^{(0)} \rangle$ y $E_{nj}^{(0)}$:

$$W_n | \tilde{\Phi}_{nj}^{(0)} \rangle = E_{nj}^{(0)} | \tilde{\Phi}_{nj}^{(0)} \rangle$$

4. A orden más bajo tenemos:

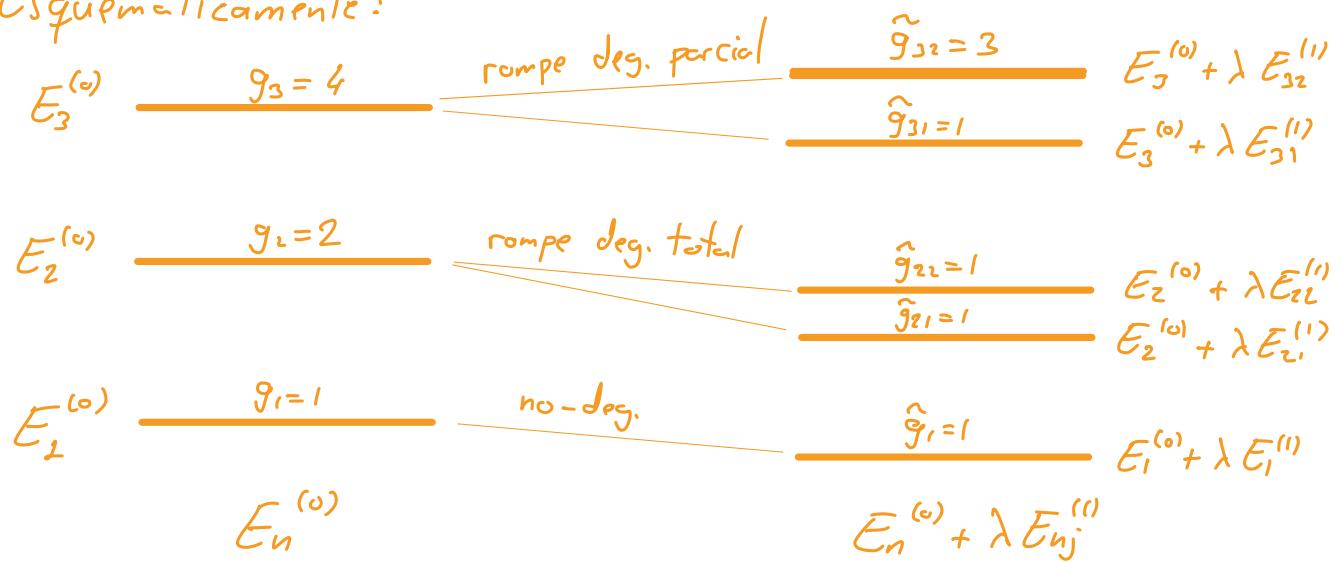
$$E_{nj}(\lambda) = E_n + \langle \tilde{\Phi}_{nj}^{(0)} | H_1 | \tilde{\Phi}_{nj}^{(0)} \rangle + \dots$$

$$| \tilde{\Phi}_{nj}(\lambda) \rangle = | \tilde{\Phi}_{nj}^{(0)} \rangle + \dots$$

Notas:

- Aunque el resultado final no cambie, la dificultad del problema sí que cambiará según la base $|Q_n^{(0)}\rangle$ inicial que elijamos. En algunos casos, si somos inteligentes podremos empezar directamente en una base en la que W es diagonal (en un E_n concreto o en todo E si $[H_0, W] = 0$). Esto quiere decir que $|Q_n^{(0)}\rangle = |\tilde{Q}_n^{(0)}\rangle$ y nos ahorraremos trabajo.
- Si el estado sin perturbar no está degenerado, simplemente recuperemos el resultado del apartado anterior.
- En general, W_n tendrá $f_n \leq g_n$ autovalores distintos.
 - ↳ Si $f_n = g_n$, cada estado en E_n recibirá una corrección distinta: H_1 rompe la degeneración por completo.
 - ↳ Si $f_n < g_n$, alguno de los f_n todavía estará degenerado: H_1 rompe la degeneración sólo parcialmente.

Esquemáticamente:



Correcciones al autoestado y a orden más alto:

Normalmente lo que más nos va a interesar será estudiar cómo las perturbaciones pueden romper las degeneraciones de H_0 , así que trabajaremos a orden λ en las energías y $O(\lambda^0)$ en los autoestados, como hemos hecho hasta ahora.

Este no quiere decir que no modificaremos los autoestados, ya que igual tenemos que rotarlos para diagonalizar H_i . Pero una vez que tenemos identificados los estados $|\tilde{\phi}_{nj}^{(0)}\rangle$ a los que convergemos cuando $\lambda \rightarrow 0$, el resto de correcciones serán iguales que en el caso no degenerado.

Por ejemplo, la corrección a los autoestados vendrá del mixing a todos los demás subespacios $E_m^{(0)}$ ($m \neq n$):

$$|\tilde{\phi}_{nj}(\lambda)\rangle = |\tilde{\phi}_{nj}^{(0)}\rangle + \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{j_m} \frac{\langle \tilde{\phi}_{mi}^{(0)} | H_i | \tilde{\phi}_{nj}^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\tilde{\phi}_{mi}^{(0)}\rangle + \dots$$

Y así sucesivamente para correcciones más altas...

6.4.1. Ej: Oscilador armónico de 2 partículas con interacción.

Consideramos 2 partículas con la misma mas^c pero distinguibles, ambas sufriendo un potencial cuadrático, y además con una pequeña interacción entre ellas:

$$H = \frac{P_1^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x_1^2 + \frac{P_2^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x_2^2 + \lambda x_1 x_2.$$

Así que identificamos $H_0 = H_0(1) + H_0(2)$ como la suma de dos osciladores armónicos 1D e independientes, y la perturb.

$$H_1 = \lambda x_1 x_2, \quad \lambda \ll 1.$$

La solución a H_0 será el producto de ambos osciladores, con energía:

$$E_{n_1, n_2}^{(\omega)} = E_{n_1}^{(\omega)} + E_{n_2}^{(\omega)} = (n_1 + n_2 + 1)\hbar\omega \equiv (N+1)\hbar\omega \equiv E_N^{(\omega)}$$

Así que tendremos espacios E_N , algunos de ellos degenerados:

$$N=0 \Rightarrow n_1=n_2=0 \Rightarrow E_0=\hbar\omega, g_0=1$$

$$N=1 \Rightarrow \begin{cases} n_1=1, n_2=0 \\ n_2=0, n_1=1 \end{cases} \Rightarrow E_1=2\hbar\omega, g_1=2$$

$$N=2 \Rightarrow \begin{cases} n_1=2, n_2=0 \\ n_1=1, n_2=1 \\ n_1=0, n_2=2 \end{cases} \Rightarrow E_2=3\hbar\omega, g_2=3$$

⋮

Nuestro objetivo es calcular la corrección a la energía a primer orden y ver si rompemos las degeneraciones. Empezamos reescribiendo H_1 como

$$H_1 = \frac{\lambda \hbar}{2m\omega} (\alpha_1^+ + \alpha_1)(\alpha_2^+ + \alpha_2) = \tilde{\lambda} \hbar\omega (\alpha_1^+ \alpha_2^+ + \alpha_1 \alpha_2 + \alpha_1^+ \alpha_2 + \alpha_1 \alpha_2^+)$$

$$\text{con } \tilde{\lambda} \equiv \frac{\lambda}{2m\omega^2} \quad \text{y} \quad W \equiv \hbar\omega (\alpha_1^+ \alpha_2^+ + \alpha_1 \alpha_2 + \alpha_1^+ \alpha_2 + \alpha_1 \alpha_2^+)$$

→ Correcciones nivel $N=0$: Como no está degenerado simplemente:

$$E_0^{(1)} = \langle 00 | W | 00 \rangle = 0 \quad \Rightarrow \quad E_0(\lambda) = E_0^{(0)} + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

→ Corr. nivel $N=1$: Ahora tenemos $g_1=2$. Calculamos la matriz W , en nuestra base inicial $|n_1, n_2\rangle$:

$$\langle n_1, n_2 | W | n_1, n_2 \rangle = 0$$

$$\langle 01 | W | 10 \rangle = \hbar\omega \langle 01 | \alpha_1 \alpha_2^+ | 10 \rangle = \hbar\omega$$

$$\langle 10 | W | 01 \rangle = \hbar\omega \langle 10 | \alpha_1^+ \alpha_2 | 01 \rangle = \hbar\omega$$

$$\Rightarrow W_1 = \hbar\omega \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} |10\rangle \\ |01\rangle \end{matrix}$$

Diagonalizando (y usando notación $|N\pm\rangle$ para los rotados):

$$|1\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|10\rangle \pm |01\rangle) \Rightarrow E_{1\pm}^{(1)} = \pm \hbar\omega$$

Hemos roto la degeneración, ahora tenemos 2 niveles:

$$|E_{1\pm}(\lambda)\rangle = E_{1\pm}^{(0)} + \tilde{\lambda} E_{1\pm}^{(1)} + \dots = \hbar\omega \left(2 \pm \frac{\lambda}{2m\omega^2} \right)$$

→ Corr. nivel $N=2$: igual pero ahora $g_2 = 3$:

$$\langle 11 | W | 20 \rangle = \hbar\omega \langle 11 | a_i a_i^\dagger | 20 \rangle = \sqrt{2} \hbar\omega$$

$$\langle 02 | W | 11 \rangle = \hbar\omega \langle 02 | a_i a_i^\dagger | 11 \rangle = \sqrt{2} \hbar\omega$$

⋮

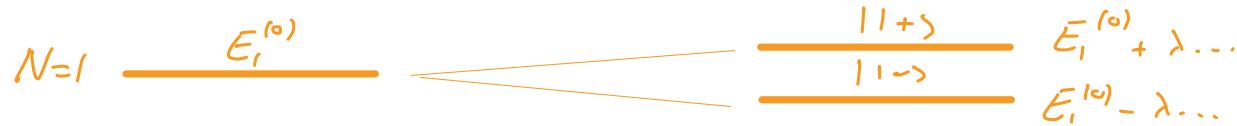
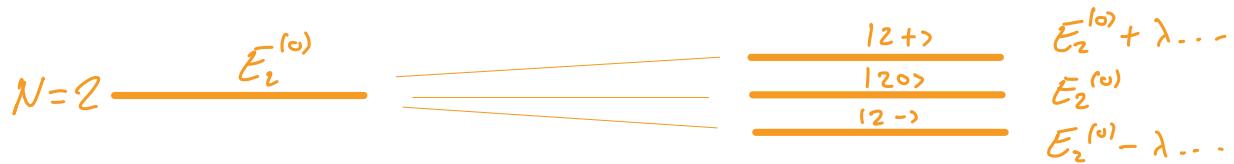
$$W_2 = \sqrt{2} \hbar\omega \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} |20\rangle \\ |11\rangle \\ |02\rangle \end{matrix}$$

$$\text{Tr } W_2 = \det W_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad E_{2m}^{(1)} = m \hbar\omega \quad \text{con} \quad m = +, 0, -$$

$$\text{Y los autoestados: } |2\pm\rangle = \frac{1}{2} (|20\rangle \pm \sqrt{2}|11\rangle + |02\rangle)$$

$$|20\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|20\rangle - |02\rangle)$$

Resumen:



TEMA 7: ESTRUCTURA FINA E HIPERFINA

OUTLINE:

7.1. MOTIVACIÓN

Limitaciones teoría no relativista y necesidad de ir beyond.

7.2. HAMILTONIANO VERSIÓN EXTENDIDA

Hamiltoniano estructura fina e hiperfina.

Interpretación y magnitud de los términos.

7.3. TEORÍA DE PERTURBACIONES: ESTRUCTURA FINA

Teoría Pert. para H_F en $n=2$. Rotura degeneración $2s$ y $2p$.

Notación espectroscópica completa $n l J$. Lamb shift?

7.4. TEORÍA DE PERTURBACIONES: ESTRUCTURA HIPERFINA

Teoría Pert. para H_{HF} en $n=1$. Rotura degeneración $F=0$ y 1 .

Espectro Hiperfino completo. Lamb shift?

7.5. EFECTO ZEEMAN ESTRUCTURA HIPERFINA

Ejemplo teoría perturbaciones en régimen $H_z \ll H_{HF}$ y $H_z \gg H_{HF}$. Comparación solución exacta. Diagrama de Zeeman.

7.1. MOTIVACIÓN

En el Tema 2 resolvimos el átomo de hidrógeno considerando un e^- (realmente una partícula ficticia de masa μ) en un potencial de Coulomb:

$$H_0 = \frac{P^2}{2\mu} + V(r) = \frac{P^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r}$$

Pero sabemos que esto no puede ser todo. Primero, porque se trata de una ecuación no relativista. Vale que nos salió que la velocidad media del e^- era:

$$\frac{v}{c} = \frac{e^2}{\hbar c} = \alpha \sim \frac{1}{137}$$

pero si medimos el espectro con precisión de al menos 10^{-2} deberíamos ver estos efectos. Hoy en día medimos algunas líneas del espectro de H con precisión de 10^{-15} ...

Lo mismo ocurre con los efectos magnéticos que hemos dejado fuera al fijarnos sólo en el campo electrostático. Estamos hablando de partículas con carga y espín, tanto el e^- como el protón, que serán capaces tanto de generar un campo magnético como de acoplarse a él.

Meter todo esto de manera consistente nos llevaría, como ya hemos dicho antes, a TCC y la ecuación de Dirac, que de hecho tiene solución analítica para el átomo H. Pero aquí vamos a seguir otro camino...

Vamos a considerar que el H_0 Coulombiano nos da el grueso modo del espectro, lo cual es verdad ya que contiene los términos dominantes, y que las correcciones relativistas y magnéticas las podemos meter de manera perturbativa. Por un lado, esto nos servirá para poner en práctica lo visto en el tema anterior. Por otro lado, nos permitirá introducir conceptos que, aunque sean sólo aproximados para el átomo H, serán extremadamente útiles para átomos multielectrónicos, donde no tenemos una solución analítica. Esto nos llevará a ver la estructura fina e hiperfina del átomo H.

7.2. HAMILTONIANO VERSIÓN EXTENDIDA

Para poder aplicar todo lo aprendido de teoría de perturbaciones, nos gustaría poder escribir:

$$H = H_0 + H_1$$

con H_0 el Coulombiano de siempre. Veamos qué náices puede ser H_1 .

7.2.1. Hamiltoniano de Estructura-Fina.

Hemos dicho que añadir efectos relativistas nos lleva a la ecuación de Dirac. Si nos de tiempo la comentamos al final, pero introduce conceptos como las antipartículas o los espines, de forma que el spin esté muy presente desde el principio.

Pero claro, la teoría no relativista del Término 2 funciona bastante bien, así que estaría guay que el Hamiltoniano de Dirac se redujese a H_0 en el límite no-relativista. De hecho, asumiendo un núcleo infinitamente pesado, $\mu = m_e \approx m$, y expandiendo tenemos:

$$H = \underbrace{\frac{m^2 c^4}{\text{cte.}} + \frac{P^2}{2m} + V(r)}_{H_0} - \underbrace{\frac{P^4}{8m^3 c^2} + \frac{\pi e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \delta(r)}_{H_D} + \underbrace{\frac{e^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{r^3} \vec{L} \cdot \vec{S} + \dots}_{H_{SO}}$$

$\underbrace{\qquad\qquad\qquad}_{H_F \text{ (} H \text{ de estructura fina)}}$

Tenemos un término constante (la masa en reposo del e^-) que no nos interesa, el H_0 que buscamos, y 3 términos huevos que constituyen el Hamiltoniano de estructura fina. Veamos cada término por separado:

→ **Término Cinético:** como venimos de una teoría relativista, la energía cinética (la del e^- libre, independientemente de $V(r)$) será la relativista. Que si la expandimos a $p \ll mc$:

$$E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} = m^2 c^2 + \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3 c^2} + \dots$$

Así que H_{cin} no es más que el siguiente término en la expansión de la energía relativista. Si lo comparamos en tamaño, tenemos

$$\frac{H_{\text{cin}}}{H_0} \approx \frac{\frac{p^4}{8m^3 c^2}}{\frac{p^2}{2m}} = \frac{p^2}{4m^2 c^2} = \frac{1}{4} \left(\frac{v}{c}\right)^2 \approx \alpha^2 \sim 10^{-4}$$

$\hookrightarrow \text{as expected.}$

→ Término de Darwin: (creo que de Charles Darwin Jr Jr)

Este es un poco más complejo de entender clásicamente y no me meteré mucho. Simplemente decir que es un término no local que aparece en la expansión V/c de la ecuación de Dirac para el átomo H, que si es 100% local, es sólo un artificio de la expansión a este orden y sólo para el espíritu del electrón.

Por si alguien pregunta, podemos intentar entenderlo como que el electrón, en esta expansión V/c, se ve afectado no solo por el valor del potencial en su posición (o sea $V(r)$), sino por todo su entorno $r + \Delta r$, con $\Delta r = \frac{\hbar}{mc}$ su longitud de onda de Compton. Si ahora expandimos sobre r :

$$V(r + \Delta r) = V(r) + \Delta r \underbrace{\vec{\nabla} V}_{\text{se anula por sim. esf.}} + \frac{1}{2} (\Delta r)^2 \Delta V + \dots = V(r) + \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \Delta V + \dots$$

Y obtenemos el $V(r)$ del H_0 y el de Darwin, con

$$\Delta V = -e^2 \Delta \left(\frac{1}{r} \right) = 4\pi e^2 \mathcal{J}(r)$$

Una cosa importante de H_D es que sólo ve $\psi(\vec{r})$ en el origen, así que sólo afecta a los electrones s. Estimamos su tamaño relativo respecto a H_0 :

$$|\psi_s(0)|^2 \sim \frac{1}{r_s^3} = \frac{m^3 e^6}{\hbar^2} \Rightarrow H_D = \frac{\pi e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} |\psi_s(0)|^2 \sim m c^2 \alpha^4$$

$$\psi_s(r) \sim \frac{1}{r_s^{3/2}} \dots \Rightarrow \frac{H_D}{H_0} \sim \frac{m c^2 \alpha^4}{m c^2 \alpha^2} \sim \alpha^2$$

→ Término Espín-Órbita: Este ya lo hemos mencionado antes
 La visión clásica de este término es que un electrón con momento \vec{L} es una carga en movimiento, que por tanto generará un campo magnético y al que se acompañará por tener también \vec{S} .

Es decir, tenemos un campo \vec{E} que genera un \vec{L} del e^- , el cual induce \vec{B} , que se acopla a \vec{S} :

$$\vec{E} \rightarrow \vec{L} \rightarrow \vec{B} \rightarrow H, \propto \vec{B} \cdot \vec{S}$$

Lo haremos explícito. Clásicamente el campo \vec{B} inducido por una carga (e^-) moviéndose en \vec{E} será:

$$\vec{B} = -\frac{1}{c^2} \vec{v} \times \vec{E} = \dots = -\frac{1}{m_q c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{L}$$

donde hemos usado:

$$\vec{E} = \frac{-1}{q} \frac{dV(r)}{dr} \frac{\vec{r}}{r} ; \quad \vec{v} = \vec{p}/m ; \quad \vec{p} \times \vec{r} = -\vec{L}$$

y recordando que el espín del e^- induce un momento magnético

$$M_S = \frac{q}{m_e} \vec{S}$$

tenemos:

$$H_r = -\vec{M}_S \cdot \vec{B} = \frac{1}{m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{e^2}{m^2 c^2} \frac{1}{r^3} \vec{L} \cdot \vec{S}$$

Nota: nos sale $2H_{so}$. El 2 se debe a la que el e^- no se movería sólo en líneas rectas, sino que también precese. (precesión de Thomas).

Igual que antes, comparamos tamaños:

$$\frac{H_{SO}}{H_0} \sim \frac{e^2 \hbar / m_e^2 c^2 r_B^3}{e^2 / r_B} = \frac{\hbar^2}{m_e^2 c^2 r_B^3} = \frac{e^4}{\hbar^2 c^2} = \alpha^2$$

\downarrow
 $L \approx \hbar, r \approx r_B$

\uparrow
 $r_B = \hbar^2 / m_e c^2$

Todos los términos en H_F son del mismo orden:

$$\frac{H_F}{H_0} \sim \alpha^2$$

controlado siempre por α . Por eso se llama la constante de estructura fina.

7.2.2. Hamiltoniano Estructura Hiperfina

Hasta ahora, lo único que nos ha interesado del protón es que tiene mucho más peso que el electrón y que tiene carga $+q$. Lo que estamos ignorando es que es un fermión con $s=1/2$, que por tanto tendrá un momento magnético asociado. Llamando \vec{I} al espín del protón:

$$\vec{M}_I = g_p \frac{\mu_n}{\hbar} \vec{I}$$

aquí $g_p \approx 5.6$ es el cociente giromagnético del protón (que no es ≈ 2 como el del e^- , aunque tengan el mismo espín) y μ_n es el magnetón nuclear de Bohr:

$$\mu_n = \frac{q \hbar}{2 m_p}$$

$$m_p/m_e \approx 2000 \quad \Rightarrow \quad \mu_p \approx \frac{\mu_B}{2000}$$

Como el protón es mucho más pesado que el electrón, sus efectos magnéticos serán mucho menores, unas 2000 veces más pequeños que los de la estructura fina:

$$\frac{H_{HF}}{H_F} \sim \frac{1}{2000}$$

Y por eso se le llama **estructura hiperfina**, porque corregiré sobre la corrección fina. Pero, de nuevo, seremos capaces de medirlo con suficiente precisión.

Si meternos en líos, el Lagrangiano hiperfino es:

$$H_{HF} = H_{mag} + H_{dip} + H_{Fermi}$$

↳ Interacción del momento magnético \vec{M}_I con el campo magnético creado por el \vec{L} del electrón (misma lógica que H_S)

$$H_{mag} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{q}{mr^3} \vec{L} \cdot \vec{M}_I$$

↳ Interacción dipolo-dipolo entre M_I y M_S :

$$H_{dip} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{r^3} \left[3(\vec{M}_S \cdot \hat{r})(\vec{M}_I \cdot \hat{r}) - \vec{M}_S \cdot \vec{M}_I \right]$$

↳ Término de contacto de Fermi: parametriza el efecto de que el protón no es puntual y que a $r \rightarrow 0$ realmente tenemos que mirar el solapamiento entre las f.d.o. de e^- y p. Pero a este nivel no relativista tenemos:

$$H_{Fermi} = -\frac{e\mu_0}{3} \vec{M}_S \cdot \vec{M}_I \delta(r)$$

7.3. TEORÍA PERTURBACIONES: ESTRUCTURA FINA

Como aplicación del Tema 6, empezamos estudiando las perturbaciones generadas por H_F , que sabemos que serán α^2 veces más pequeñas que H_0 .

En H_0 , tenemos

$$E_n = -\frac{E_I}{n^2} = -\frac{mc^2\alpha^2}{2n^2}, \quad n=1,2,\dots$$

de forma que identificamos los espacios E_n definidos por H_0 y aplicamos teoría de pert. en cada uno de ellos por separado. En el Tema 2 vimos que cada E_n tenía una degeneración de n^2 , que ahora tenemos que multiplicar por 2 por el espín del electrón y otra vez por 2 por el del protón. En total tenemos una $g_n = 4n^2$, que veremos si podemos romper con H_F/H_{HF} .

Vamos a empezar con H_F , así que por ahora nos olvidamos del espín del protón (tenemos $2n^2$ estados degenerados que simplemente duplicaríamos para volver a meter el espín del protón). Y lo vamos a aplicar al nivel $n=2$, el más simple con estructura fina no-trivial (luego veremos que pasa con el $1s$).

Total, que partimos con 8 estados: 2 en el $2s$ y 6 en el $2p$. Esto quiere decir que tenemos que lidiar con una matriz $H_F|_{n=2}$ de 8×8 . Por suerte, tenemos

$$[L^2, H_F] = 0$$

de forma que H_F no mezclará los estados $2s$ y $2p$, y la matriz vendrá dada en bloques:

$$[H_F]_{n=2} = \begin{pmatrix} [H_F]_{2s}^{2x2} & 0 \\ 0 & [H_F]_{2p}^{6x6} \end{pmatrix}$$

Nota: esta estructura también se puede justificar por paridad.

Así que podemos dividir el problema en estos dos bloques.

Subcapa $2s$

Nuestra base es $|n=2, l=0, m_l=0, m_s=\pm\rangle$ y tenemos que sandwichear H_F sobre las 4 combinaciones posibles. En este caso es fácil porque al tener $\vec{Z}=0$ el término SO se anula siempre:

$$\langle H_{SO} \rangle_{2s} = 0$$

Y los H_{CIN} y H_D no ven el espín, así que sólo tenemos que calcular un valor esperado:

$$\begin{aligned} \langle H_{CIN} \rangle_{2s} &= \langle 200 | H_{CIN} | 200 \rangle = \dots = -\frac{13}{128} mc^2 \alpha^4 & \langle H_F \rangle_{2s} &= -\frac{5}{128} mc^2 \alpha^4 \\ \langle H_D \rangle_{2s} &= \langle 200 | H_D | 200 \rangle = \dots = +\frac{1}{16} mc^2 \alpha^4 \end{aligned}$$

check! Cohen tiene $-1/16\dots$

Obtenemos una corrección para los dos niveles, así que H_F reducirá la energía de la subcapa $2s$, pero no romperá la degeneración.

Subcapa 2p

Ahora tenemos 6 estados ($m_L = -1, 0, 1$ y $m_S = \pm$):

$$|n=2, l=1, m_L, m_S\rangle \equiv |m_L, m_S\rangle$$

así que tendremos matrices 6×6 . Por suerte, H_{cin} y H_D son simples: H_{cin} commute con \vec{L} y \vec{S} , por lo que no mezclará los estados y será proporcional a la identidad. En otras palabras, modificará la energía de todo la subcapa 2p por igual, que podemos calcular igual que antes:

$$\langle H_{\text{cin}} \rangle_{2p} = \langle 2 \downarrow | H_{\text{cin}} | 2 \downarrow \rangle = \dots = -\frac{7}{384} mc^2 \alpha^4$$

↳ $|n l\rangle$ los únicos relevantes

H_D es directamente cero, ya que $\psi(0)=0$ para todo lo que no sea $l=0$ (remember la barrera centrífuga).

Nos queda la parte H_{so} , que es la divertida porque sí que puede mezclar estados. Tenemos que calcular:

$$\langle m'_L m'_S | H_{\text{so}} | m_L m_S \rangle = \langle m'_L m'_S | f(r) \vec{L} \cdot \vec{S} | m_L m_S \rangle$$

La parte radial, con $f(r) = \frac{e^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{r^3}$, factoriza y podemos calcular por separado:

$$f_{2p} = \langle f(r) \rangle_{2p} = \int r^2 dr f(r) |R_{21}(r)|^2 = \dots = \frac{1}{48\pi^2} mc^2 \alpha^4.$$

Así que nos quedamos con la parte $\vec{L} \cdot \vec{S}$:

$$\langle m'_L m'_S | H_{\text{so}} | m_L m_S \rangle = f_{2p} \langle m'_L m'_S | \vec{L} \cdot \vec{S} | m_L m_S \rangle$$

que en principio deberíamos calcular para construir $[H_{so}]_{zp}$ y luego diagonalizar. Por suerte, podemos usar lo aprendido durante el curso para ahorrarnos trabajo. Porque vimos que en presencia de un término $\vec{L} \cdot \vec{S}$, \vec{L} y \vec{S} no son buenos operadores, pero la suma sí. Así que si definimos

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

y trabajamos en su base $|J, M\rangle$, que sabemos relacionar con $|m_c, m_s\rangle$ vía los CG, todo será más fácil porque H_{so} será directamente diagonal. Este es un ejemplo de como elegir la base inicial adecuada nos facilita el trabajo. Entonces, usando:

$$J^2 = L^2 + S^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S} \Rightarrow H_{so} = \frac{\hbar^2}{2} f_{zp} (J^2 - L^2 - S^2)$$

Tenemos:

$$H_{so} |J, M\rangle = \frac{\hbar^2}{2} f_{zp} \left(J(J+1) - 2 - \frac{3}{4} \right) |J, M\rangle$$

de forma que H_{so} romperá la degeneración inicial de 6 a dos subniveles según su J :

$$\langle H_{so} \rangle_{J=1/2} = -\frac{1}{48} mc^2 \alpha^4 ; \quad \langle H_{so} \rangle_{J=3/2} = \frac{1}{96} mc^2 \alpha^4$$

$$g_{J=1/2} = 2 \quad g_{J=3/2} = 4 \quad (\text{total de } 6 \checkmark)$$

Notación espectroscópica "Fine": por culpa de H_{so} , el momento angular total \vec{J} es quien determina los estados del espectro fino del H. Por eso se suele usar la notación

$$n \ell_J$$

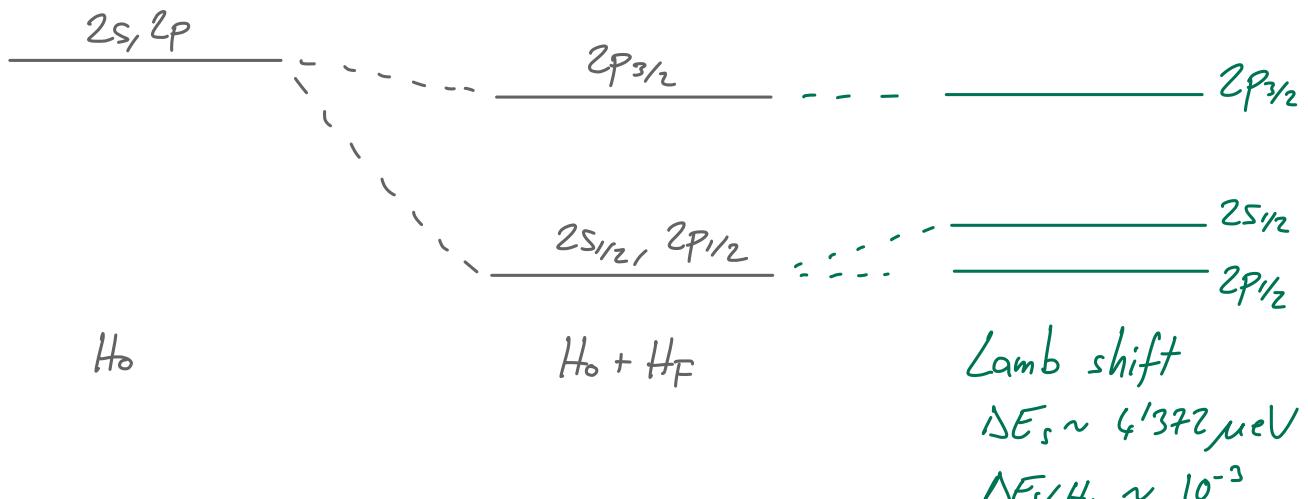
Espectro fino n=2

Resumen de lo calculado: pasamos de 8 estados degenerados en $n=2$ (2 en $2s$ y 6 en $2p$), a los estados finos $2S_{1/2}$, $2P_{1/2}$ y $2P_{3/2}$. Las correcciones sobre su energía sin perturbar serán:

$$\langle H_F \rangle_{2S_{1/2}} = -\frac{5}{128} mc^2 \alpha^4$$

$$\langle H_F \rangle_{2P_{1/2}} = -\frac{7}{384} mc^2 \alpha^4 - \frac{1}{48} mc^2 \alpha^4 = -\frac{5}{128} mc^2 \alpha^4$$

$$\langle H_F \rangle_{2P_{3/2}} = -\frac{7}{384} mc^2 \alpha^4 + \frac{1}{96} mc^2 \alpha^4 = -\frac{1}{128} mc^2 \alpha^4$$



Notas:

- El hecho de que los estados $2S_{1/2}$ y $2P_{1/2}$ tengan la misma energía parece accidental, ya que estamos sumando dos términos distintos cada vez ($H_{\text{Cin}} + H_0$ para $2S_{1/2}$ y $H_{\text{Cin}} + H_{\text{So}}$ para $2P_{1/2}$). Encima, este coincidencia numérica sigue siendo cierta a órdenes más altos en pert. y para todos los niveles con misma J .

Lamb shift
 $\Delta E_s \sim 4'372 \mu\text{eV}$
 $\Delta E_s / H_F \sim 10^{-3}$

El truco está en que la solución exacta a la ec. de Dirac sólo depende de n y J :

$$E_{nJ} = mc^2 \left[1 + \alpha^2 \left(n - J - \frac{1}{2} + \sqrt{(J + \frac{1}{2})^2 - \alpha^2} \right)^2 \right]^{-1/2}$$

Además, si la expandimos:

$$E_{nJ} = mc^2 - \frac{1}{2} mc^2 \alpha^2 \frac{1}{n} - \frac{mc^2}{2n^4} \left(\frac{n}{J + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \alpha^4 + \dots$$

que coincide con nuestros resultados perturbativos.

- "Lamb shift" o corrimiento de Lamb (opcional). Resulta que si tenemos en cuenta la TCC completa, es decir, no sólo la ec. de Dirac sino QED completo, obtenemos una pequeña corrección que aumenta los niveles s pero no rompiendo la degeneración $2S_{1/2}$ y $2P_{1/2}$. Este efecto es pequeño, unas 1000 veces más pequeño que H_F , pero medirlo fue uno de los pasos clave hacia QED.

7.4. TEORÍA PERT: ESTRUCTURA HIPERFINA

Repetimos el ejercicio pero ahora para H_{HF} y el estado $1s$. En principio también deberíamos calcular la estructura fina, pero por los motivos que hemos visto antes será trivial, en el sentido que cambiará la energía de manera global, pero no romperá degeneraciones. Lo calculamos por completitud:

$$\langle H_F \rangle_{1s} = -\frac{1}{8} mc^2 \alpha^4. \quad (\text{ejercicio})$$

Veamos si H_{HF} ayuda rompiendo esta degeneración. Como ahora sí que meteremos el espín del protón, el nivel $1s$ tendrá una degeneración total de 4 y nuestra base de partículas será:

$$|n=1, l=0, m_l=0, m_s=\pm, m_I=\pm\rangle \equiv |m_s, m_I\rangle$$

sobre la que calcularemos H_{HF} . Por suerte, dos de los términos no contribuirán:

$$\langle H_{mag} \rangle_{1s} = 0 \quad \leftarrow \vec{I} = 0$$

$$\langle H_{dip} \rangle_{1s} = 0 \quad \leftarrow \text{Simetría esférica del } 1s.$$

Así que sólo tenemos que calcular el término de contacto de Fermi:

$$\langle m'_s m'_I | H_{Fermi} | m_s m_I \rangle = \langle m'_s m'_I | -\frac{2\mu_0}{3} \vec{M}_s \cdot \vec{M}_I \delta(r) | m'_s m'_I \rangle$$

Como $\vec{M}_s \cdot \vec{M}_I \propto \vec{S} \cdot \vec{I}$, tenemos lo mismo que para H_{so} . Por un lado la integral radial:

$$A = \dots \text{factores...} |R_{10}(0)|^2 = \frac{4g_F m}{3\hbar^2 m_p} mc^2 \alpha^4 \left(1 + \frac{m}{m_p}\right)^{-3}$$

y por otro la parte de espines:

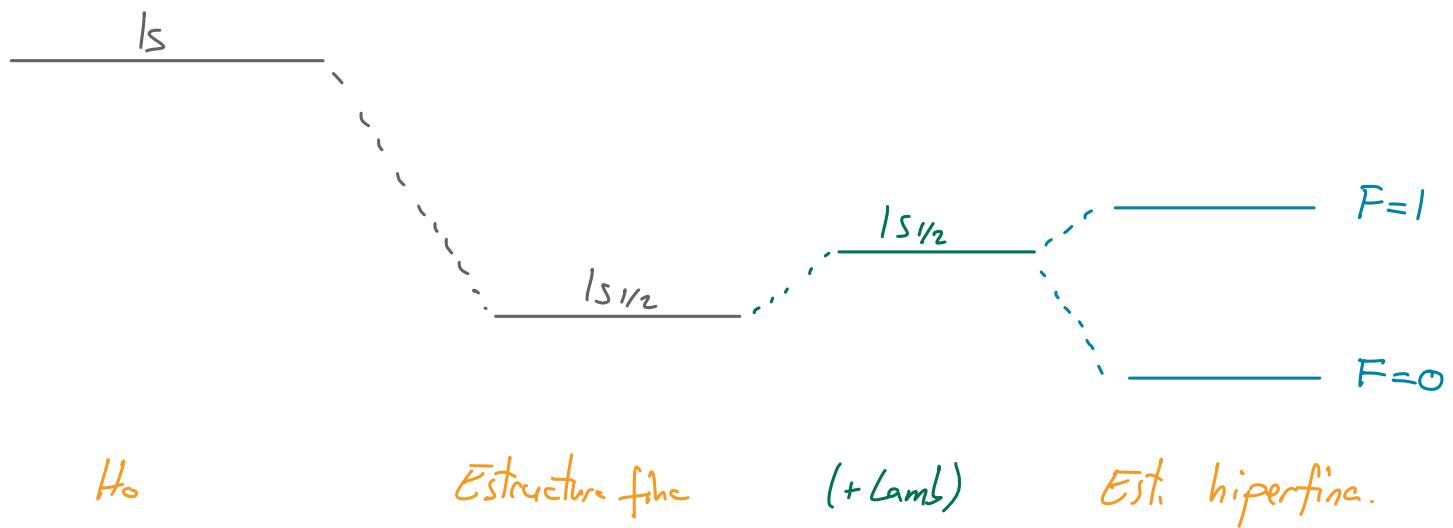
$$\langle m'_s m'_I | H_{Fermi} | m_s m_I \rangle = A \langle m'_s m'_I | \vec{S} \cdot \vec{I} | m_s m_I \rangle$$

Que resolvemos fácilmente definiendo la suma $\vec{F} = \vec{S} + \vec{I}$, con base $|F M_F\rangle$ y valores $F=0, 1$.

Las correcciones hiperfines entonces serán:

$$\langle H_{HF} \rangle_{1s} = A\hbar^2 \left[F(F+1) - \frac{3}{4} - \frac{3}{4} \right] = \begin{cases} -\frac{3\hbar^2}{4}A & \text{para } F=0 \\ +\frac{\hbar^2}{4}A & \text{para } F=1 \end{cases}$$

Igual que para H_{SO} , romperemos la degeneración parcialmente en un estado no degenerado (con $F=0$) y uno 3 veces degenerado (con $F=1$). Así que el espectro luce:



Notas:

- Esto mismo lo repetiríamos para todos los niveles. H_F romperá la degeneración parcialmente según J. H_{HF} según F, con

$$\vec{F} = \vec{J} + \vec{I} = \vec{L} + \vec{S} + \vec{I}$$
- Los números cuánticos magnéticos no aparecen en nada de esto por la simetría rotacional, así que siempre estarán degenerados. Para romper la degeneración tenemos que romper la simetría, como en el efecto Zeeman o Stark.
↳ Ejercicio
- Línea 21cm → ejercicio.

7.5. EFECTO ZEEMAN ESTRUCTURA HIPERFINA

Como decíamos en la sección anterior, la simetría rotacional del átomo de hidrógeno nos impide romper la degeneración entre estados que sólo difieren en la proyección del momento angular relevante (bien sea J para H_F o F para H_{HF}). Así que, si queremos comprobar la degeneración que estamos prediciendo, necesitamos romper la simetría.

Aquí lo vamos a hacer aplicando un \vec{B} en el eje z , lo que nos devuelve al efecto Zeeman que vimos en el Tema 4. Pero ahora lo vamos a hacer teniendo en cuenta toda la estructura fina, es decir, teniendo en cuenta \vec{L} , \vec{S} e \vec{I} . Esto quiere decir que tendremos:

$$H = H_0 + H_P + H_{HF} + H_z$$

con $H_z = -(\vec{M}_L + \vec{M}_S + \vec{M}_I) \cdot \vec{B} = \omega(L_z + 2S_z) + \omega_n I_z$

y las frecuencias de Larmor: $\omega = -\frac{qB}{2m_e}$ y $\omega_n = \frac{qB}{2m_p}$

Vamos a estudiarlo para la capa $1s$, por ser el más simple, pero lo podríamos repetir para las demás. Para la $1s$, hemos visto que H_0 tiene una degeneración de 4, que H_F no la rompe pero H_{HF} sí, según $F=0,1,2$ que nos da un estado no degenerado y otros 2 que sí. Esto quiere decir que, de cara a estudiar la ruptura de degeneraciones, la parte que nos interesa será

$$H_{HF} + H_z$$

Pero hemos visto que, para el $1s$, sólo el término de Fermi contribuye en H_{HF} . De la misma forma, como $\vec{L}=0$ y despreciando $\omega_n \ll \omega$, nos quedamos sólo con \vec{M}_s en H_z .

$$H_{HF} + H_z \xrightarrow{\omega_n \ll \omega} \tilde{H}_{1s} = A \vec{S} \cdot \vec{I} + 2\omega S_z$$

Este H se puede resolver analíticamente. Pero antes de eso vamos a usar teoría de perturbación para sacar los casos límite (y de paso practicar).

7.5.1. Efecto Zeeman débil

Asumimos que \vec{B} es muy pequeño, de forma que el efecto Zeeman es menor que H_{HF} , es decir, $\omega_h \ll A h^2$. Para usar teoría de perturbación primero identificamos:

$$\tilde{H}_{1s} \equiv \tilde{H}_0 + \tilde{H}_1, \quad \text{con} \quad \left\{ \begin{array}{l} \tilde{H}_0 = A \vec{S} \cdot \vec{I} \\ \tilde{H}_1 = 2\omega S_z \end{array} \right.$$

Antes hemos visto que las soluciones para \tilde{H}_0 serán los autoestados de \vec{F} : $|F, M_F\rangle = \{|0, 0\rangle, |1, M_F\rangle\}$, sobre los que podemos representar S_z . Para ello usaremos los CG, que en este caso conocidos nos dan singlete y triplete:

$$\begin{aligned} |F M_F\rangle & \quad |m_S m_I\rangle \\ |0 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle - |-+\rangle) \end{aligned} \quad \left\{ \begin{array}{l} |2 1\rangle = |++\rangle \\ |2 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle + |-+\rangle) \\ |2 -1\rangle = |--\rangle \end{array} \right.$$

Así que:

$$S_z |11\rangle = \frac{\hbar}{2} |11\rangle ; \quad S_z |10\rangle = \frac{\hbar}{2} |10\rangle$$

$$S_z |1-1\rangle = -\frac{\hbar}{2} |1-1\rangle ; \quad S_z |00\rangle = \frac{\hbar}{2} |00\rangle$$

$$\Rightarrow [S_z]_{IS} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} |11\rangle \\ |10\rangle \\ |1-1\rangle \\ |00\rangle \end{matrix}$$

Nota:

Teoría de pert. nos dice que sólo tenemos que calcular la perturbación (en este caso S_z) en cada uno de los subespecies (en este caso $F=0$ y $F=1$). En este ejemplo sencillo que podíamos calcular toda la matriz, vemos claramente lo que estamos haciendo en teoría de pert. estamos quedándonos con cada bloque diagonal y tirando el resto, aunque sus entradas sean del mismo orden. Aquí vemos claramente que la aprox. que estamos haciendo será válida mientras la separación energética inicial entre $F=0$ y $F=1$ sea mayor que la perturbación.

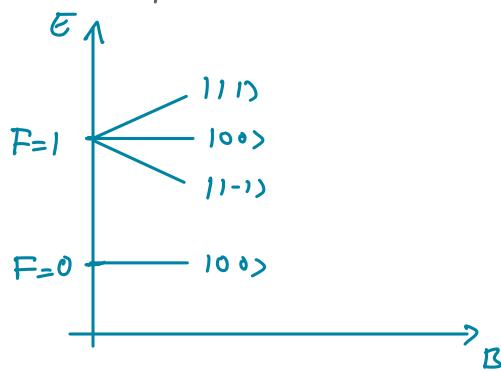
Como cada bloque ya es diagonal en esta base, no tenemos que hacer nada más. Simplemente vemos que un \vec{B} pequeño rompe la degeneración (de manera proporcional a \vec{B}):

$$E_{11} \approx A \frac{\hbar^2}{4} + \hbar \omega$$

$$E_{10} \approx A \frac{\hbar^2}{4}$$

$$E_{1-1} \approx A \frac{\hbar^2}{4} - \hbar \omega$$

$$E_{00} \approx -A \frac{\hbar^2}{4}$$



7.5.2. Efecto Zeeman fuerte

Nos vamos al límite contrario, donde $\omega\hbar \gg A\hbar^2$, y por tanto H_z domina sobre H_{HF} . Ahora identificamos:

$$\tilde{H}_{IS} = \tilde{H}'_0 + \tilde{H}'_I \quad \text{con} \quad \left. \begin{array}{l} \tilde{H}'_0 = 2\omega S_z \\ \tilde{H}'_I = A \vec{S} \cdot \vec{I} \end{array} \right\}$$

Los autoestados de \tilde{H}' serán los de S_z , 2-veces degenerados por el espín del protón:

$$\tilde{H}_0 |\pm, m_I\rangle = \pm \hbar\omega |\pm, m_I\rangle$$

Sobre esta base construimos la matriz de \tilde{H}'_I usando:

$$\vec{S} \cdot \vec{I} = S_z I_z + \frac{1}{2}(S_+ I_- + S_- I_+)$$

[Dejar como ejercicio]:

$$\vec{S} \cdot \vec{I} |++\rangle = \frac{\hbar^2}{4} |++\rangle ; \quad \vec{S} \cdot \vec{I} |+-\rangle = -\frac{\hbar^2}{4} |+-\rangle + \frac{\hbar^2}{2} |-+\rangle$$

$$\vec{S} \cdot \vec{I} |--\rangle = \frac{\hbar^2}{4} |--\rangle ; \quad \vec{S} \cdot \vec{I} |-+\rangle = -\frac{\hbar^2}{4} |-+\rangle + \frac{\hbar^2}{2} |+-\rangle$$

Tenemos

$$\tilde{H}'_I = A \frac{\hbar^2}{4} \left(\begin{array}{c|cc} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & 0 \\ \hline 0 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{array} \right) \begin{array}{c} |++\rangle \\ |+-\rangle \\ |-+\rangle \\ |--\rangle \end{array}$$

Igual que antes, en teoría de pert. sólo nos interesan los bloques diagonales, que como ya son diagonales no tenemos que hacer nada más.

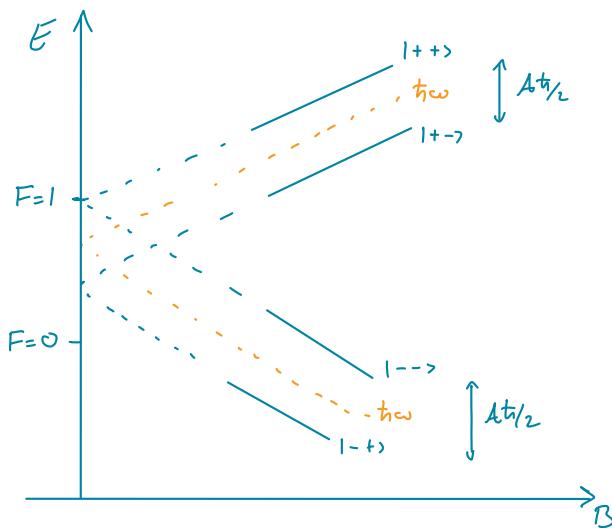
Volvemos a romper la degeneración totalmente:

$$E_{++} \approx \hbar\omega + A\frac{\hbar^2}{4}$$

$$E_{+-} \approx \hbar\omega - A\frac{\hbar^2}{4}$$

$$E_{-+} \approx -\hbar\omega - A\frac{\hbar^2}{4}$$

$$E_{--} \approx -\hbar\omega + A\frac{\hbar^2}{4}$$



7.5.3. Efecto Zeeman completo

Ahora nos olvidamos de las aproximaciones y resolvemos el problema completo, es decir, diagonalizamos $H_{HF} + H_Z$ a la vez. Esto nos permitirá comprobar los casos límite que hemos obtenido y, además, sacar los resultados para cuando H_{HF} y H_Z son comparables ($\hbar\omega \approx A\hbar^2$).

Trabajamos, por ejemplo, en la base $|F, M_F\rangle$. Usando lo de antes y ordenando la base de manera inteligente tenemos:

$$H_{IS} = \begin{pmatrix} \frac{A\hbar^2}{4} + \hbar\omega & & & \\ & \frac{A\hbar^2}{4} - \hbar\omega & & \\ & & \frac{A\hbar^2}{4} & \hbar\omega \\ & & \hbar\omega & -\frac{3}{4}A\hbar^2 \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} |111\rangle \\ |12-1\rangle \\ |120\rangle \\ |100\rangle \end{array}$$

Tenemos directamente dos autoestados:

$$|1\rangle = |1\downarrow\rangle = |+\rangle$$

$$E_1 = A \frac{\hbar^2}{4} + \hbar\omega$$

$$|2\rangle = |1\downarrow 1\rangle = |--\rangle$$

$$E_2 = A \frac{\hbar^2}{4} - \hbar\omega$$

Y un bloque 2×2 a diagonalizar. Las energías serán:

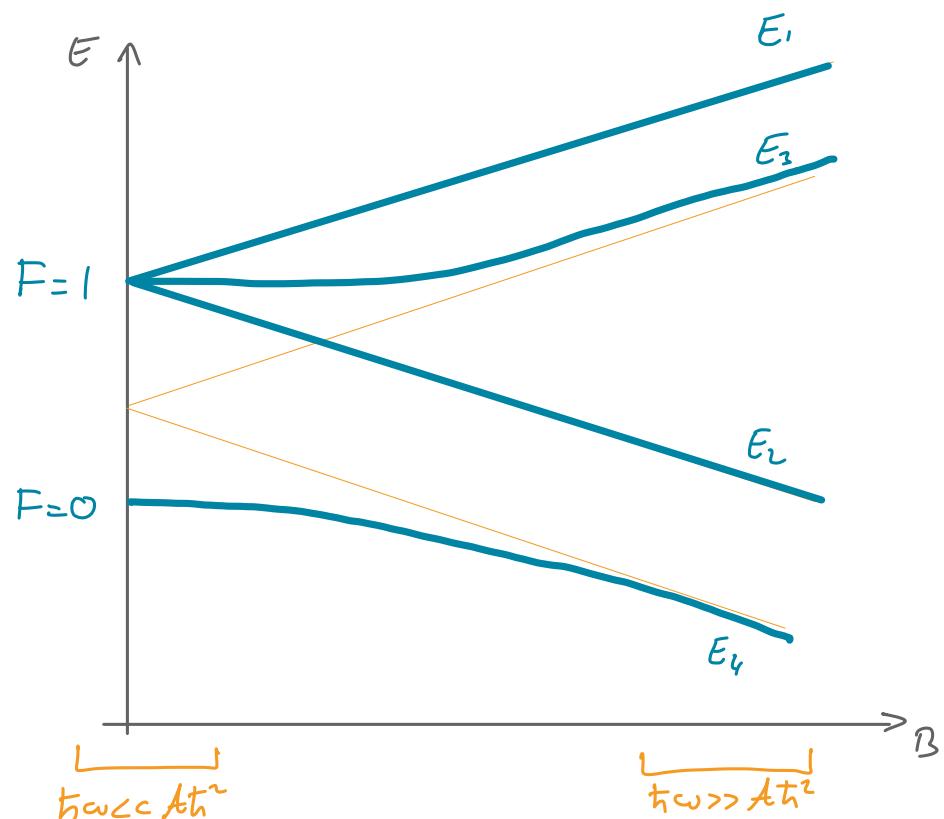
$$E_{3/4} = -A \frac{\hbar^2}{4} \pm \sqrt{\left(\frac{A\hbar^2}{2}\right)^2 + \hbar^2\omega^2}$$

con límites:

$$\omega \rightarrow 0 \Rightarrow \begin{cases} E_3 \rightarrow A \frac{\hbar^2}{4} \\ E_4 \rightarrow -A \frac{3\hbar^2}{4} \end{cases} \quad \checkmark$$

$$A \rightarrow 0 \Rightarrow \begin{cases} E_{3/4} \rightarrow \pm \hbar\omega \end{cases} \quad \checkmark$$

Gráficamente, obtenemos el diagrama de Zeeman para la capa $1s$



Ejercicios:

Diagramas Zeeman para muonium o positronium.

Nota:

$\hookrightarrow \vec{B}$ no moverá continuamente de $|F, M_F\rangle$ a $|m_s, m_I\rangle$.

TEMA 8: TEORÍA PERT. DEPENDIENTES DEL TIEMPO

OUTLINE:

8.1. MOTIVACIÓN

Limitaciones teoría no relativista y necesidad de ir beyond.

8.2. SOLUCIÓN APROXIMADA PARA $H(t)$

Solución a la ecuación de Schrödinger con coef. variables.
Expansión perturbativa. Prob. de transición a primer orden.

8.3. TRANSICIONES DISCRETO \rightarrow DISCRETO

Pulso constante. Pulso sinusoidal. Resonancia.

8.4. TRANSICIONES DISCRETO \rightarrow CONTINUO

Densidad de estados. Solución general. Regla de oro de Fermi.
Desintegraciones.

8.1. MOTIVACIÓN

Hasta ahora hemos hablado de Hamiltonianos independientes del tiempo. En estos casos nos interesábamos en el espectro de energías y autoestados, ya que estos nos marcan la evolución temporal del sistema. Si un sistema resultaba estar en un autoestado del sistema se quedará ahí, sobre todo si se encuentra en el estado fundamental.

Cuando el Hamiltoniano depende del tiempo todo esto se nos va a la mierda, y empezamos a tener situaciones no estacionarias. En estos casos, lo que nos interesaría estudiar será las probabilidades de transición entre diferentes estados.

Formalmente, la evolución temporal seguirá marcada por la ec de Schrödinger:

$$i\hbar \partial_t |\Psi(t)\rangle = H(t) |\Psi(t)\rangle$$

El problema, como en los últimos temas, es que muchas veces no sabremos resolver esta ecuación analíticamente. Así que recurrimos a métodos aproximados.

En este tema, vamos a asumir que el Hamiltoniano lo podemos desglosar como:

$$H(t) = H_0 + H_1(t) \quad \text{con} \quad H_1(t) = \lambda W(t), \quad \lambda \ll 1$$

Es decir, como una situación estacionaria que se ve perturbada por un nuevo término que sí depende del tiempo. Este tipo de situaciones son bastante comunes en el mundo de lo muy pequeño, donde muchas veces las partículas viajan libremente hasta que colisionan con otros, o las bombardeamos con fotones para medir su espectro (esto más para átomos), o incluso porque deciden desintegrarse espontáneamente.

Entonces vamos a asumir que para $t < 0$, el sistema vive plácidamente en un estado inicial $|Q_i\rangle$ del espectro de H_0 y que en $t = 0$ se verá perturbado por $H_1(t)$. Nuestro objetivo será aplicar teoría de perturbaciones para estudiar a qué estados finales podrá transicionar y con qué probabilidades.

Veremos que cuando tenemos un espectro discreto de estados finales, podremos incluso ajustar el tipo de perturbación para favorecer la transición que queremos. Esto es lo que llamaremos efecto resonante.

En cambio, si la transición ocurre a un espectro continuo de estados finales la cosa cambia ligeramente y veremos que la probabilidad de transición vendrá marcada por la regla de oro de Fermi. Por ejemplo, la desintegración de las partículas.

8.2. SOLUCIÓN APROXIMADA PARA $H(t)$

Nuestro objetivo será resolver la evolución temporal de un estado, es decir $|\Psi(t)\rangle$, bajo el efecto de

$$H(t) = H_0 + H_1(t).$$

Como decíamos, nos interesa estudiar las transiciones tipo

$$|\varphi_i^{(n)}\rangle \xrightarrow{H(t)} |\varphi_f^{(n)}\rangle$$

así que elegimos trabajar en la base $|\varphi_n^{(n)}\rangle$. Entonces la solución que buscamos la podremos expresar como:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\varphi_n^{(n)}\rangle$$

Con $c_n(t) = \langle \varphi_n^{(n)} | \Psi(t) \rangle$.

Nota: estamos introduciendo coeficientes dependientes del tiempo, así que estamos abordando el problema como propuso Dirac, con coeficientes variables, en vez de tirar del operador evolución temporal. Ambos métodos son equivalentes.

De la misma forma, proyectamos la ec. de Schrödinger en esta base:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = (H_0 + \lambda W(t)) |\Psi(t)\rangle$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \sum_n c_n(t) |\varphi_n^{(n)}\rangle = (H_0 + \lambda W(t)) \sum_n c_n(t) |\varphi_n^{(n)}\rangle$$

Multiplicamos por $\langle \varphi_m^{(\omega)} |$: ($|\varphi_m\rangle$ indep del tiempo, $\frac{d}{dt}|\varphi_m\rangle = 0$)

$$i\hbar \frac{d}{dt} \sum_n C_n(t) \underbrace{\langle \varphi_m^{(\omega)} | \varphi_n^{(\omega)} \rangle}_{\delta_{mn}} = \sum_n C_n(t) \left[\langle \varphi_m^{(\omega)} | H_0 | \varphi_n^{(\omega)} \rangle + \lambda \langle \varphi_m^{(\omega)} | W | \varphi_n^{(\omega)} \rangle \right] \underbrace{\delta_{mn}}_{E_m^{(\omega)} \delta_{mn}} \equiv W_{nm}(t)$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{d}{dt} C_n(t) = E_n^{(\omega)} C_n(t) + \sum_m \lambda W_{nm}(t) C_m(t)$$

Aquí $W_{nm}(t)$ no son más que los elementos de la representación matricial de $W(t)$ en nuestra base:

$$W_{nm}(t) \equiv \langle \varphi_n^{(\omega)} | W(t) | \varphi_m^{(\omega)} \rangle$$

y nos dan información otra vez de cómo mezcla los estados. Si no estuviese, es decir $\lambda=0$, tenemos las soluciones estacionarias de siempre:

$$C_n(t) \xrightarrow{\lambda \rightarrow 0} b_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

con b_n una constante dependiente de las condiciones iniciales. Por ejemplo, si empezamos en $|\psi(t=0)\rangle = |\varphi_i\rangle$, tendríamos $b_n = \delta_{ni}$.

La perturbación $H_1(t)$ cambiará estas soluciones, pero como tenemos $\lambda \ll 1$, esperamos que no sea mucho. Así que probemos con la solución del tipo:

$$C_n(t) = b_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

que ya capturará la solución para $\lambda \rightarrow 0$. La ecuación que nos queda para $b_n(t)$:

$$i\hbar e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \frac{d}{dt} b_n(t) = \sum_m \lambda W_{nm}(t) b_m(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t}$$

Definiendo la frecuencia angular de Bohr: (ya lo hemos visto)

$$\omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\hbar}$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{d}{dt} b_n(t) = \lambda \sum_m e^{i\omega_{nm} t} W_{nm}(t) b_m(t)$$

Teoría de perturbaciones: hasta aquí todo ha sido exacto y esta ecuación es 100% equivalente a la ecuación de Schrödinger. Así que es igual de compleja de resolver.

Volvemos a recurrir a teoría de perturbaciones, ya que $\lambda \ll 1$. Igual que en el tema anterior probamos con:

$$b_n(t) = \sum_{q \geq 0} \lambda^q b_n^{(q)}(t) = b_n^{(0)}(t) + \lambda b_n^{(1)}(t) + \lambda^2 b_n^{(2)}(t) + \dots$$

Sustituyendo en la ec. de $b_n(t)$ obtenemos la ecuación para cada $\mathcal{O}(\lambda^q)$. La clave aquí es que la RHS ya tiene una λ , así que la derivada del orden q vendrá determinada por el orden $q-1$.

$$\begin{cases} i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(0)} = 0 & [\text{no existe } b_n^{(-1)}] \\ i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(q)} = \sum_m e^{i\omega_{nm} t} W_{nm}(t) b_m^{(q-1)} & \text{para } q > 0. \end{cases}$$

Tenemos una relación de recurrencia, con el orden cero indep. del tiempo (estacionario), como ya sabíamos porque estamos perturbando sobre estos estados.

Como tenemos ecuaciones diferenciales, necesitaremos también las condiciones iniciales. Nuestra hipótesis era que antes de la perturbación ($t < 0$) el sistema se encuentre en el estado $|\psi_i\rangle$. Mientras la pert. $H_1(t)$ se mantenga finita la solución $|\psi(t)\rangle$ será continua, así que en $t=0$:

$$|\psi(t=0)\rangle = |\psi_i\rangle \Rightarrow b_n(t=0) = \delta_{ni} \Rightarrow \begin{cases} b_n^{(0)}(t=0) = \delta_{ni} \\ b_n^{(g>0)}(t=0) = 0 \end{cases}$$

Como el orden cero es estacionario:

$$b_n^{(0)}(t) = \delta_{ni}$$

Y teniendo la solución a orden $g=0$, el resto caerán por efecto dominó a través de la ecuación de recurrencia anterior. En concreto, = orden λ , que es el que nos interesaré:

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(\lambda)}(t) = \sum_m e^{i\omega_{nm} t} W_{nm}(t) \delta_{ni} = e^{i\omega_{ni} t} W_{ni}(t)$$

$$\Rightarrow b_n^{(\lambda)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{i\omega_{ni} t'} W_{ni}(t')$$

Y de aquí podemos obtener la probabilidad de transición $\psi_i \rightarrow \psi_f$ que buscábamos. Basicamente proyectamos $|\psi(t)\rangle$ sobre $|\psi_f\rangle$:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\psi_n\rangle \quad C_f(t) = b_f e^{-iE_f t} \quad f \neq i$$

$$P_{if}(t) = |\langle \psi_f | \psi(t) \rangle|^2 = |C_f(t)|^2 = |b_f(t)|^2 \simeq \lambda^2 |b_f^{(\lambda)}(t)|^2$$

$$\Rightarrow P_{if}(t) \simeq \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' e^{i\omega_{fi} t'} \langle \psi_f^{(0)} | H_1(t') | \psi_i^{(0)} \rangle \right|^2$$

Nota: para perturbaciones que actúan sólo en un periodo de tiempo $0 \leq t' \leq t$ (y $H_1(t')=0$ lo demás), lo que hemos obtenido no es más que la transf. de Fourier de la matriz de transición $[H_1]_{if}$:

$$\int_0^{t'} dt' e^{i\omega_f i t'} [H_1(t')]_{if} = \int_{-\infty}^{\infty} dt' e^{i\omega_f i t'} [H_1(t')]_{if} = \mathcal{F}(\omega_f)$$

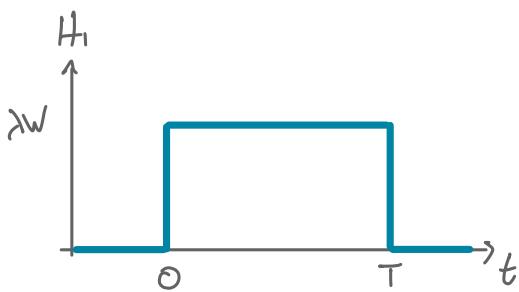
De modo que la prob. de transición es proporcional al modulo cuadrado de la transf. de Fourier del elemento de la perturbación, evaluada en la freq. de Bohr ω_f .

8.3. TRANSICIONES DISCRETO \rightarrow DISCRETO

Consideramos primero transiciones del tipo $|q_i\rangle \rightarrow |q_f\rangle$ donde $|q_f\rangle$ pertenece a un espectro discreto. Y para no complicarnos la vida al mismo espectro que $|q_i\rangle$. Esto se dará cada vez que estudiemos la transición entre dos niveles de energía de un H_0 debido a una perturbación en forma de pulso $H_1(t)$. Veamos dos casos sencillos pero lo suficientemente comunes como para servirnos de ejemplos útiles.

8.3.1. Pulso constante

Consideramos el caso más simple: una perturbación constante que empieza en $t=0$ y termina en $t=T$. Es decir:



$$H_1(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ \lambda W & 0 \leq t \leq T \\ 0 & t > T \end{cases}$$

La probabilidad de transición vendrá siempre controlada por la mezcla que genere la perturbación entre el estado inicial y final:

$$\langle \psi_f | H_1(t) | \psi_i \rangle = \lambda \langle \psi_f | W | \psi_i \rangle = \lambda W_{fi} \quad (0 \leq t \leq T)$$

Nota: Tenemos $W \neq W(t)$, pero sigue siendo un operador, que podrá depender del resto de variables, y por tanto mezclar $|\psi_i\rangle$ con $|\psi_f\rangle$.

La probabilidad de transición entonces:

$$\begin{aligned} P_{if}(t) &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' e^{i\omega_{fi}t'} \langle \psi_f | H_1(t') | \psi_i \rangle \right|^2 \\ &= \frac{\lambda^2}{\hbar^2} |W_{fi}|^2 \left| \int_0^T dt' e^{i\omega_{fi}t'} \right|^2 = \frac{\lambda^2}{\hbar^2} |W_{fi}|^2 \left| \frac{e^{i\omega_{fi}T} - 1}{\omega_{fi}} \right|^2 \end{aligned}$$

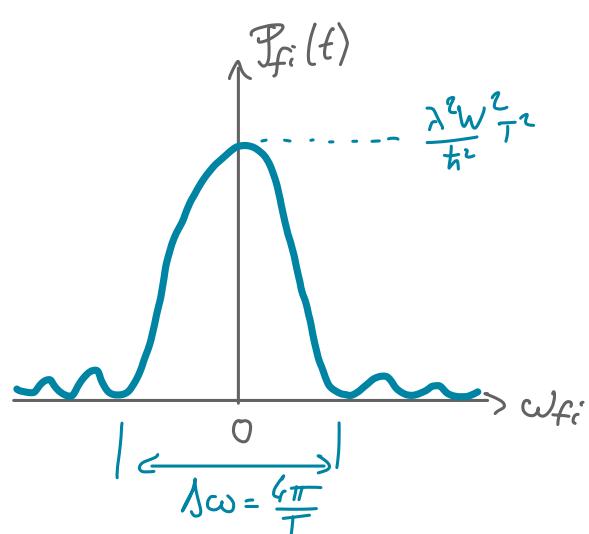
asumiendo que estamos después del pulso: $t > T$

$$P_{if}(t) = \frac{\lambda^2}{\hbar^2} |W_{fi}|^2 \left| \frac{\sin(\omega_{fi}T)}{\omega_{fi}/2} \right|^2$$

Tenemos un patrón de difracción entorno a $\omega_{fi}=0$, es decir, la transición más probable es para estados casi degenerados en un intervalo

$$E_f - E_i \sim \Delta\omega \sim \frac{4\pi}{T}$$

↳ No metemos energía al sistema.



8.3.2. Pulso sinusoidal

Un caso más interesante es el de un pulso sinusoidal aplicado a partir de $t > 0$. Corresponde, por ejemplo, a aplicar un pulso electromagnético de frecuencia ω :

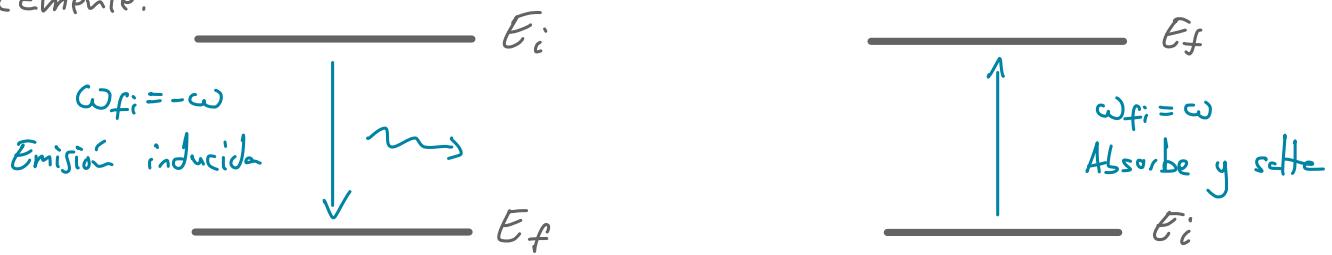
$$H_i(t) = \lambda W \sin \omega t = \frac{\lambda W}{2i} (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t})$$

Las cuentas son equivalentes a las del caso constante:

$$P_{if}(t, \omega) = \frac{\lambda^2}{4\hbar^2} |W_{fi}|^2 \left| \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} + \omega)t}}{\omega_{fi} + \omega} - \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}}{\omega_{fi} - \omega} \right|^2$$

Tenemos dos denominadores que pueden explotar, dependiendo de del signo de ω_{fi} . Asumiendo $\omega > 0$, el primero dominará cuando $\omega_{fi} = -\omega$, es decir $E_f < E_i$: tendremos una emisión inducida por el pulso. El segundo, en cambio, dominará para $\omega_{fi} = \omega$, o sea $E_f > E_i$: tendremos una absorción.

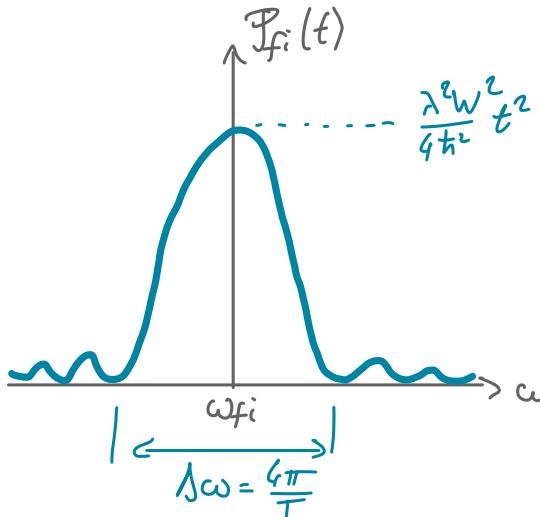
Gráficamente:



Como cada uno de los términos domina cuando la frecuencia de la perturbación coincide con la de Bohr entre los dos niveles, tenemos un proceso de resonancia.

Fijandonos, por ejemplo, en la absorción, $\omega_{fi} > 0$, tenemos:

$$P_{if}(t, \omega) \simeq \frac{\lambda^2}{4\hbar^2} |W_{fi}|^2 \left| \frac{\sin[(\omega_{fi}-\omega)t/2]}{(\omega_{fi}-\omega)/2} \right|^2$$



Tenemos el mismo patrón que para el pulso constante, otra vez el patrón de dispersión, pero ahora la transición máxima es cuando $\omega \approx \omega_{fi}$. Es decir, que podemos jugar con la frecuencia del pulso para favorecer la transición que queremos.

Limitación de nuestra aprox.

Aunque todo esto está muy bien y cuadra con las discusiones que vencimos teniendo a lo largo del curso, fijaos que el máximo de la probabilidad crece con el tiempo, hasta el punto que se hará mayor que uno!!!

El problema viene de que para t grandes, nuestra expansión perturbativa deja de funcionar y deberíamos tener en cuenta órdenes más altos en λ . Para mantener todo bajo control podemos pedir:

$$t \ll \frac{2\hbar^2}{|\lambda W_{fi}|}$$

Nota: Recientemente también necesitamos que haya pasado el suficiente tiempo como para que el sistema sea que se trate de un pulso oscilatorio con freq ω , es decir $t \gg 1/\omega$. De lo contrario no podemos despreciar el término antiresonante.

8.4. TRANSICIONES DISCRETO \rightarrow CONTINUO

Miramos ahora las transiciones a un espectro continuo de estados. Asumimos, igual que antes, que el estado inicial $|Q_i\rangle$ pertenece al espectro discreto de H_0 , pero que puede acabar en un espectro continuo de estados $|\alpha\rangle$. Los represente cualquier número de números cuánticos o magnitudes continuas necesarias para el CCOC y cumplirán:

$$\langle \alpha | \alpha' \rangle = \delta(\alpha - \alpha')$$

Ejemplos típicos de esto serán colisiones o desintegraciones de partículas, donde los estados finales son partículas libres con valores continuos para sus energías o ángulos. Con esto en mente, normalmente tendremos estados $|\alpha\rangle$ caracterizados por su energía y por otras variables adicionales según el problema, que marcamos como β . Así que será útil el cambio:

$$|\alpha\rangle \rightarrow |E, \beta\rangle$$

y nos preguntamos la probabilidad de que ocurra:

$$|Q_i\rangle \xrightarrow{H(t)} |E, \beta\rangle$$

La idea general y el uso de teoría de perturbaciones que hemos hecho hasta ahora seguirá siendo perfectamente válida. La diferencia está en lo que podemos medir.

En el caso discreto, no tenemos ningún problema en decir que el estado final es uno y sólo uno, $|\varphi_f\rangle$, de forma que la prob. de transición era:

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

Cuando tenemos un espectro continuo, cómo definimos un estado final concreto al que transicionar? Y, sobre todo, cómo lo medimos? Asumiendo que terminamos en una energía y β concretos, necesitaríamos medirlos con precisión infinita, algo que sabemos imposible. Como mucho, podemos plantearnos definir un estado final definido dentro de un rango $d\alpha$ entorno a α , o equivalentemente en $(E+dE, \beta+d\beta)$.

Esto implica que, en vez de hablar de probabilidades de transición, nos toque hablar de **densidad de probabilidad de transición**:

$$|\varphi_i\rangle \xrightarrow{H(t)} |\alpha + d\alpha\rangle \Rightarrow \frac{d P(\varphi_i, \alpha)}{d\alpha} = |\langle \alpha | \gamma(t) \rangle|^2$$

Estudiar este proceso asumiendo una pert. constante como el de antes nos llevará a la regla de oro de Fermi. Pero como la derivación puede despistar un poco, más a estas alturas del curso que estamos cansad@s, le damos la vuelta a la tortilla: damos primero el resultado y luego lo derivamos.

Regla de oro de Fermi: para un perturb. constante $H_1 + H_1(t)$, para $t > 0$, la densidad de probabilidad de transición por unidad de tiempo, energía y parámetros β es:

$$\frac{dP(\varphi_i, E, \beta, t)}{dE d\beta dt} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle E, \beta | \Delta W | \varphi_i \rangle \right|^2 \rho(E, \beta) \delta(E - E_i)$$

O alternativamente, la densidad por unidad de tiempo y β :

$$\frac{dP(\varphi_i, \beta, t)}{d\beta dt} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle E = E_i, \beta | \Delta W | \varphi_i \rangle \right|^2 \rho(E = E_i, \beta)$$

Además del elemento de matriz $|\langle E, \beta | \Delta W | \varphi_i \rangle|^2$ de siempre, tenemos una δ que asegura la conservación de la energía (recordad que el pulso constante favorecía transiciones entre niveles degenerados), y la **densidad de estados finales** $\rho(E, \beta)$, que nos dice cuánto estados tenemos en un intervalo $(E+dE, \beta+d\beta)$. Pero lo más importante:

ES INDEPENDIENTE DEL TIEMPO

Vamos a derivar cada trazo por partes mientras lo discutimos.

Densidad de estados: matemáticamente no es más que el Jacobiano del cambio $\alpha \rightarrow (E, \beta)$:

$$d\alpha = \rho(E, \beta) dE d\beta$$

Aunque muchas veces depende sólo de la energía. Por ejemplo, imaginemos que el estado final es una partícula libre

sin espín, de forma que el espectro final será ondas planas $|\vec{p}\rangle$. (esto sería nuestro $|\alpha\rangle$).

Queremos hacer el cambio de variable para sacar la energía como variable explícita, así que usamos:

$$E = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow d^3p = p^2 dp d\Omega = mp dE d\Omega = m\sqrt{2mE} dE d\Omega$$

Así que identificamos la densidad de estados $\rho(E) = m\sqrt{2mE}$. (y en este caso el resto de variables serían $\beta = (\sigma, \varphi)$).

La delta de Dirac: en el caso discreto \rightarrow continuo medido por una perturb. constante hemos obtenido:

también lo sacamos
del pulso sinusoidal
con $\omega \rightarrow 0$.

$$P_{if}(t) = \frac{1}{\hbar^2} |\langle \alpha | \lambda W | \alpha_i \rangle|^2 \frac{\sin^2(\frac{\omega_{fi}t}{2})}{\omega_{fi}^2/4}$$

Comparando con antes
asumimos $t=T$, de forma
que el pulso es cte y continuo.

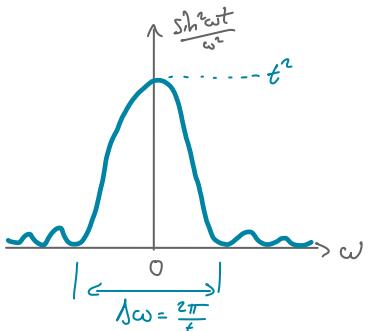
Ahora tendremos lo mismo pero para la densidad:

$$dP(\alpha_i, \alpha, t) = \frac{1}{\hbar^2} |\langle \alpha | \lambda W | \alpha_i \rangle|^2 \frac{\sin^2(\frac{\omega_{fi}t}{2})}{\omega_{fi}^2/4} d\alpha$$

El elemento de matriz no depende del tiempo (y cuando lo hace normalmente lo hace suavemente), pero el \sin^2 oscila rápidamente. Además, en cuanto t crezca un poquito ($t \gg \frac{1}{\omega}$), tenemos algo que explota en $\omega=0$ y es cero después, como una delta de Dirac.

De hecho se puede demostrar que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2(\frac{\omega_{fi}t}{2})}{\omega_{fi}^2/4} = \pi t \delta\left(\frac{\omega_{fi}}{2}\right) = 2\pi \hbar t \delta(E_f - E_i)$$



Juntando todo:

$$dP(\varphi_i, E, \beta, t) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle E, \beta | \Delta W | \varphi_i \rangle|^2 t \rho(E, \beta) \delta(E - E_i) dE d\beta$$

Obtenemos una densidad de probabilidad que crece linealmente con el tiempo, de forma que su derivada respecto a t será constante, independiente del tiempo:

$$\frac{dP(\varphi_i, E, \beta, t)}{dEd\beta dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle E, \beta | \Delta W | \varphi_i \rangle|^2 \rho(E, \beta) \delta(E - E_i)$$

Esta es la gran clave de la regla de oro de Fermi, que por lo visto Dirac habrá derivado unos años antes pero bueno. La cosa es que partimos de una $H = H(t)$ y hemos llegado a una magnitud independiente del tiempo. Esta aparente tontería nos permitirá determinar, dentro de las limitaciones de la teoría de pert., todo el comportamiento a cualquier instante t .

8.4.1. Ej. Desintegraciones de partículas: vida media

La regla de oro de Fermi (entre otras cosas) fue clave a la hora de entender las desintegraciones β de los nucleos. Así que veamos que relación tiene todo esto.

Una desintegración no es más que una transición $| \varphi_i \rangle \rightarrow | \alpha \rangle$ entre una partícula inicial y varias finales con un espectro continuo de energía (y otras variables como los ángulos).

Si asumimos que el elemento de matriz conectando $|Q_i\rangle$ y $|k\rangle$ es independiente del tiempo, como sucede pasar en nuestras teorías de partículas, según la regla de oro de Fermi tenemos

$$\frac{dP(Q_i, \beta, t)}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle E_i, \beta | \Delta W | Q_i \rangle|^2 \rho(E_i, \beta) \quad (\text{con } E = E_i)$$

es independiente del tiempo. Si integramos sobre todos los estados finales posibles, obtenemos la probabilidad por unidad de tiempo de que k partícula se desintegre:

$$\Gamma_i = \int d\beta \frac{dP(Q_i, \beta, t)}{dt}$$

A esto se le llama el cociente de desintegración, y es otra vez independiente del tiempo. Esto quiere decir que, si en un instante t la partícula tiene una prob. $P_i(t)$ de no haberse desintegrado (prob. de supervivencia), un instante dt más tarde tendremos:

$$P_i(t+dt) = P_i(t)(1 - \Gamma_i dt)$$

y de aquí,

$$\frac{P_i(t+dt) - P_i(t)}{dt} = \frac{dP_i(t)}{dt} = -\Gamma_i P_i(t)$$

$$P_i(t=0) = 1$$

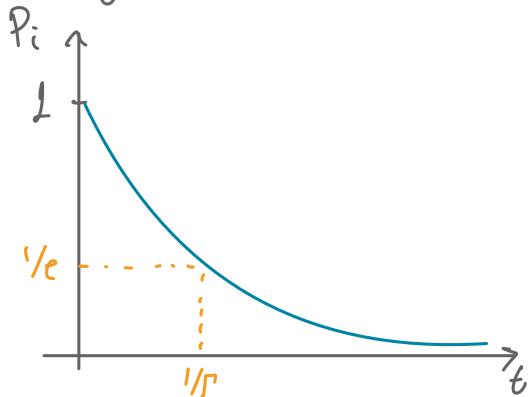
\Rightarrow

$$P_i(t) = e^{-\Gamma_i t} = e^{-t/\tau_i}$$

La partícula se irá desintegrando exponencialmente, con una vida media τ_i que será la inversa de Γ_i :

$$\tau_i = \frac{1}{\Gamma_i}$$

Por eso a P_i también se le llama anchura de desintegración de la partícula, porque controla lo "ancho" que es la gráfica de la desintegración:



Realmente la anchura del pico de la resonancia, pero too much para el curso.

Y así es como demostramos el comportamiento exponencial que obtuvimos el primer día de clase con el juego de los dados.

Y así también es como la cuántica, y más específicamente la TCC, es capaz de calcular el ritmo de desintegración de partículas o átomos (como el ^{14}C para datación). Gracias a la regla de oro de Fermi podemos traducir los elementos de matriz W_{fi} en el tiempo que viven las partículas.

La pregunta, entonces, es cómo calculamos estos elementos W_{fi} para cada partícula. Pero para eso tendréis que esperar a los cursos del año que viene, porque este curso acaba aquí.