

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias
Departamento de Física

NOTAS DE CLASE
MECÁNICA CUÁNTICA II

Carlos Quimbay
Profesor Asociado

Bogotá, D.C., 2005

Prefacio

El objetivo principal de estas notas de clase es realizar una presentación didáctica del curso de Mecánica Cuántica II, basándose en el contenido definido en el programa curricular vigente de la Carrera de Física de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá. Estas notas de clase están dirigidas a los estudiantes que ya han cursado la asignatura Mecánica Cuántica I y con estas se pretende que ellos continúen su formación básica en esta área de la física a través del estudio y asimilación de algunos métodos de aproximación en el formalismo de la mecánica cuántica no relativista. Adicionalmente se pretende introducirlos en los formalismos de la teoría de colisiones y de la mecánica cuántica relativista.

Estas notas de clase se dividen en cuatro partes. En la primera parte, para el caso de sistemas de una partícula, se estudian el método de teoría de perturbaciones, junto con algunos métodos basados en el denominado principio variacional. En la segunda parte, se generalizan los métodos de aproximación tratados en la primera parte al caso de sistemas de muchas partículas. En la tercera, se realiza una introducción a la teoría de colisiones, haciendo uso de la aproximaciones de Born y de ondas parciales. En la cuarta parte se realiza una introducción de la mecánica cuántica relativista, estudiando las soluciones de la ecuación de Schrödinger relativista y de la ecuación de Dirac.

En el curso de Mecánica Cuántica I se estudiaron ciertos sistemas físicos libres tales como la partícula en un pozo de potencial infinito, la partícula sometida a un pozo de potencial cuadrático (oscilador armónico), un electrón sometido al potencial Coulombiano de un núcleo atómico (átomo hidrogenoide). Para los anteriores sistemas tanto los estados cuánticos como los niveles de energía pueden conocerse completa y exactamente a través de la solución analítica de la correspondiente ecuación de Schrödinger. Sin embargo, para la mayor parte de las situaciones físicas de interés, sobre los sistemas pueden estar actuando efectos externos o perturbaciones, lo cual trae como consecuencia que las ecuaciones de Schrödinger ya no se puedan resolver de forma exacta, y por lo tanto, para poder solucionarlas, se requiere acudir a los llamados métodos de aproximación.

En los dos primeros capítulos se desarrolla el método de teoría de perturbaciones, el cual se aplica a sistemas cuánticos en los que actúan pequeñas perturbaciones. Estas perturbaciones pueden ser independientes o dependientes del tiempo, conllevando a que el estudio de la teoría de perturbaciones se divida en dos: estacionaria y no-estacionaria. El hecho de que algunos sistemas cuánticos presenten degeneración, es decir que puedan existir diferentes estados cuánticos con el mismo valor propio de energía, conduce a la necesidad de dividir la teoría de perturbaciones independiente del tiempo en dos casos diferentes: para sistemas no-degenerados y para sistemas degenerados.

Posteriormente se introducen los métodos basados el principio variacional. Para estos métodos la construcción de una función de onda de prueba permite la evaluación aproximada de la energía del estado cuántico descrita por la función. Este método muestra su mayor fortaleza al estudiar sistemas cuya dinámica está descrita por funciones de onda de varias partículas. Lo anterior hace necesario introducir previamente algunos aspectos básicos relacionados con la Mecánica Cuántica de muchas partículas. A continuación se describirán los siguientes métodos de aproximación basados en el principio variacional: variacional-perturbativo, de

Born-Oppenheimer, de Hartree, de Hartree-Fock, y de campo autoconsistente.

Índice general

1. Teoría de Perturbaciones Independiente del Tiempo (TPIT)	1
1.1. Formulación general de la Teoría de Perturbaciones	2
1.2. TPIT para niveles de energía no degenerados	5
1.2.1. Corrección de orden r a los niveles de energía.	5
1.2.2. Correcciones de primer y segundo orden a los niveles de energía	6
1.2.3. Corrección de primer orden a los estados cuánticos	9
1.2.4. Corrección de orden r a los estados cuánticos	14
1.2.5. El oscilador anarmónico	15
1.2.6. Ortogonalidad y renormalización de los estados cuánticos	19
Ejercicios 1.1	22
1.3. TPIT para niveles de energía degenerados	23
1.3.1. Degeneramiento de orden dos	24
1.3.2. Corrección de primer orden al nivel de energía x	26
1.3.3. Estados correctos de orden cero	30
1.3.4. Corrección de primer orden a los dos estados	32
1.3.5. Degeneramiento de orden g	33
1.3.6. El efecto Stark.	35
1.3.7. Estructura fina del átomo hidrogenoide.	43
Corrección relativista a la energía cinética del electrón	48
Ejercicios	54
2. Teoría de perturbaciones dependiente del tiempo	57
Perturbación exponencial. Tasa de Conteo	67
Regla de Oro de Fermi	71
Perturbación armónica (parte real)	72
Perturbación armónica exponencial	76
Interacción de la radiación electromagnética con la materia	77
Emisión espontánea	91
Ejercicios	95
3. Método de Aproximación Variacional	97
3.1. Sistema de N Partículas Idénticas e Indistinguibles	97
3.1.1. Mecánica Cuántica de una Partícula	97

3.1.2.	Mecánica cuántica de 2 partículas	99
3.1.3.	El principio de Pauli	101
3.1.4.	Espacio de Hilbert del Sistema de N partículas idénticas no interactuantes (sin grado de libertad interno)	103
3.1.5.	Estados simetrizados o antisimetrizados de N partículas (Indistinguibilidad de partículas idénticas)	106
3.1.6.	Principio de Exclusión de Pauli	107
3.1.7.	Sistema de N partículas idénticas e indistinguibles no interactuantes (con grado de libertad interno)	109
3.2.	Principio variacional	124
3.2.1.	Átomo de dos electrones	133
	Tratamiento perturbativo	134
	Tratamiento variacional	145
3.2.2.	Átomos multielectrónicos	152
	Ejercicios	158
3.3.	Otros métodos de aproximación	159
3.3.1.	Aproximación de Hartree	159
3.3.2.	Método de aproximación de Hartree-Fock	162
3.3.3.	Aproximación de campo central	163
	Ejercicios	165
3.4.	Moléculas Diatómicas	167
3.4.1.	Método de Born-Oppenheimer	168
3.4.2.	Moléculas diatómicas	170
	Reglas de selección	177
	Espectro electrónico	179
	Ejercicios	189
4.	Introducción a la teoría de colisiones	191
4.1.	Sección eficaz y luminosidad	195
4.2.	Aproximación de ondas parciales	197
4.2.1.	Sistema de dos partículas con interacción $\mathbf{V}(\mathbf{r})$	197
4.2.2.	Partícula en potencial central	199
4.2.3.	Partícula libre: Ondas planas y expansión en armónicos esféricos	204
4.2.4.	Dispersión de onda plana por centro dispersor	207
4.2.5.	Método de corrimiento de fase	209
4.3.	Calculo de sección eficaz	212
4.3.1.	Dispersión elástica	214
4.3.2.	Dispersión inelástica	215
	Ejercicios	217
4.4.	Aproximación perturbativa	218
4.4.1.	Sistema de coordenadas	218
4.4.2.	Tratamiento a primer orden	222
4.4.3.	Densidad de estados	224
4.4.4.	Sección eficaz de dispersión	226

4.4.5.	La aproximación de Born	229
4.4.6.	Sección eficaz de Rutherford	230
	Ejercicios	232
5.	Introducción a la mecánica cuántica relativista	233
5.1.	Ecuación relativista de Schrödinger	233
5.1.1.	Movimiento de una partícula de carga e en un campo electromagnético definido por $\phi(\vec{r}, t)$ y $\vec{A}(\vec{r}, t)$	239
5.1.2.	Niveles de energía en un campo de Coulomb	240
	Ejercicios	245
5.2.	Ecuación de Dirac	246
5.2.1.	Electrón relativista en campo electromagnético	253
A.	Partícula en pozo cuadrado infinito	255
A.1.	Pozo unidimensional	255
B.	El oscilador armónico cuántico libre	257
B.1.	Oscilador unidimensional	257
B.2.	Operadores de creación y destrucción	261
C.	Átomo hidrogenoide	267
C.1.	Paridad de las funciones de onda	267
C.2.	Elementos de matriz $\langle n'l'm' \hat{z} nlm \rangle$ y números m y l	274
D.	Perturbaciones de la estructura fina	277
D.1.	Perturbación en la interacción espín-orbita	277
E.	Ecuaciones de Maxwell y ecuaciones de movimiento	281
F.	Solución de la integral	287
G.	Sistema de dos partículas	291
H.	Representación de \hat{p}^2	297
I.	Expansión de onda plana en serie de polinomios de Legendre	301
J.	Definición de flujo: Vector corriente	305
K.	Ortogonalidad de los armónicos esféricos	307
L.	Cuadripotencial electromagnético	309
L.1.	Potenciales electromagnéticos	309
M.	Ecuación de Dirac en notación covariante	315

Parte I

*Métodos de aproximación en
sistemas de una partícula*

Capítulo 1

Teoría de Perturbaciones Independiente del Tiempo (TPIT)

En la mecánica cuántica son escasos los sistemas físicos para los cuales sus ecuaciones de Schrödinger tienen soluciones analíticas exactas. Dichas soluciones pueden obtenerse para sistemas considerados libres, o sea para sistemas que se encuentran aislados de la acción de todo tipo de influencias externas o internas al sistema. Sin embargo, los anteriores sistemas no son realistas en el sentido de que los sistemas físicos de interés inevitablemente se encuentran expuestos a los efectos de perturbaciones (cuyo origen pueden ser causado por la acción de agentes externos al sistema o por efectos internos en el sistema). En el formalismo de la mecánica cuántica, las perturbaciones se introducen como términos de energía potencial que modifican el operador Hamiltoniano del sistema. En general, con la existencia de términos perturbativos en el Hamiltoniano, se presenta el problema de que la correspondiente ecuación de Schrödinger ya no se puede solucionar analítica y exactamente. Como salida al mencionado problema, se plantean diferentes métodos para solucionar de forma aproximada la ecuación de Schrödinger, de tal forma que las soluciones obtenidas permiten una descripción suficientemente completa de las propiedades mecánico-cuánticas del sistema perturbado.

Existen diferentes métodos o formas de solucionar aproximadamente la ecuación de Schrödinger para sistemas perturbados. En este Capítulo se presenta uno de los métodos de aproximación más conocidos, el método de la teoría de perturbaciones, el cual conduce a soluciones satisfactorias si la perturbación que actúa en el sistema es suficientemente pequeña. Para poder implementar el método de la teoría de perturbaciones se requiere conocer completa y exactamente las soluciones analíticas de la ecuación de Schrödinger del sistema no perturbado. Las perturbaciones pequeñas que actúan en el sistema pueden depender o no del tiempo y este hecho llevará a que el método de la teoría de perturbaciones se divida en dos: teoría de perturbaciones independiente del tiempo (ó teoría de perturbaciones estacionaria) y teoría de perturbaciones dependiente del tiempo (ó teoría de perturbaciones no-estacionaria).

En este Capítulo se estudia el método de aproximación de la teoría de perturbaciones estacionaria, o también conocido como teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger. Este método se puede implementar para sistemas mecánico-cuánticos en los que actúa una perturbación pequeña independiente del tiempo, la cual se escribe como un término de en-

energía potencial estacionario en el operador Hamiltoniano. El hecho de que algunos sistemas cuánticos presenten degeneración, es decir que existan diferentes estados cuánticos con un mismo nivel de energía, conduce a la necesidad de dividir el método de la teoría de perturbaciones independiente del tiempo en dos casos: para niveles de energía no-degenerados (caso no degenerado) y para niveles de energía degenerados (caso degenerado).

1.1. Formulación general de la Teoría de Perturbaciones

Como punto de partida, se presenta la formulación general del método de aproximación de la teoría de perturbaciones. Para esto, considérese inicialmente un sistema mecánico cuántico libre, o sea que no está sujeto a ninguna perturbación, descrito por el operador Hamiltoniano (\hat{H}^0) dado por

$$\hat{H}^0 = \hat{T}^0 + \hat{V}^0, \quad (1.1)$$

donde \hat{T}^0 y \hat{V}^0 son respectivamente los operadores de energía cinética y energía potencial del sistema libre. La ecuación de valores propios de \hat{H}^0 , escrita en *el espacio de kets*, es

$$\hat{H}^0 |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle, \quad (1.2)$$

siendo $|\psi_n^{(0)}\rangle$ y $E_n^{(0)}$ los estados propios y los valores propios de \hat{H}^0 , respectivamente. La representación en coordenadas, o sea en *el espacio de funciones de onda*, de la ecuación (1.2) es $\hat{H}^0 \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}) = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}(\mathbf{r})$, donde la función de onda, $\psi_n^{(0)}(\mathbf{r})$, se ha definido como $\psi_n^{(0)}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi_n^{(0)} \rangle$.

Para la implementación del método de la teoría de perturbaciones, como punto de partida se asume que la ecuación (1.2) puede resolverse analíticamente y que tanto los estados propios como los valores propios de \hat{H}^0 se conocen completa y exactamente. Es decir, para poder desarrollar el método de aproximación en consideración se requiere tener inicialmente un conocimiento completo de los estados cuánticos y de los niveles de energía del sistema no perturbado. El conjunto de estados propios de \hat{H}^0 obtenido, $\{|\psi_n^{(0)}\rangle\}$, satisface las condiciones de ortogonalidad $\langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = \delta_{mn}$ y completéz $\sum_n |\psi_n^{(0)}\rangle \langle \psi_n^{(0)}| = \hat{1}$. Por lo tanto, este conjunto, que forma una base completa ortonormal, es la base del espacio de Hilbert del sistema.

Supóngase que sobre el sistema anterior, ahora, actúa una perturbación pequeña (H'), o sea la energía potencial V^0 del sistema libre se modifica por efecto de una perturbación. Para el sistema perturbado, el operador energía potencial es entonces $\hat{V} = \hat{V}^0 + \lambda \hat{H}'$, de tal manera que su operador Hamiltoniano (\hat{H}) puede escribirse como

$$\hat{H} = \hat{T}^0 + \hat{V} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}', \quad (1.3)$$

donde λ es un parámetro real continuo adimensional, el cual ha sido introducido para poder implementar el método de la teoría de perturbaciones. Al finalizar el desarrollo del método se

toma $\lambda \rightarrow 1$ para recuperar la intensidad de la perturbación. En otras palabras, la intensidad de la perturbación se puede controlar al variar el parámetro λ entre $0 \leq \lambda \leq 1$. Para $\lambda = 0$, el operador \widehat{H} , dado por (1.3), es en este caso \widehat{H}^0 y por lo tanto se está considerando el sistema libre (la perturbación esta apagada), mientras que para $\lambda = 1$, el sistema se encuentra perturbado (la perturbación esta encendida).

La intuición física permite suponer que si se enciende la perturbación en el sistema, entonces los estados cuánticos y los niveles de energía deberán ser diferentes a los que el sistema tiene cuando la perturbación se apaga. En general, se puede asumir que en un sistema perturbado los estados cuánticos y los niveles de energía cambian con respecto a los del sistema libre, debido a que la energía potencial del sistema libre ha sido modificada por efecto de la perturbación. Cuando \widehat{H}' esta presente, los cambios sufridos en el sistema pueden describirse genéricamente como

$$|\psi_n^{(0)}\rangle \rightarrow |\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \Delta|\psi_n\rangle, \quad (1.4)$$

$$E_n^{(0)} \rightarrow E_n = E_n^{(0)} + \Delta E_n, \quad (1.5)$$

donde $\Delta|\psi_n\rangle$ representa el cambio que tienen los estados cuánticos por efecto de la perturbación y ΔE_n representa el cambio que tienen los niveles de energía por el mismo hecho. Los estados cuánticos y los niveles de energía del sistema perturbado quedan representados por $|\psi_n\rangle$ y E_n , respectivamente

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo del sistema perturbado es

$$\widehat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle, \quad (1.6)$$

donde \widehat{H} esta dado por (1.3). La ecuación (1.6) no se puede solucionar analíticamente de manera exacta, por lo tanto para tener un conocimiento aproximado de los estados cuánticos $|\psi_n\rangle$ y de los niveles de energía E_n , se implementa el método de la teoría de perturbaciones. Para que este método se pueda desarrollar, adicionalmente, se requiere asumir que el operador hamiltoniano del sistema perturbado admite la separación dada por (1.3). Este método se caracteriza por obtener las soluciones aproximadas de la ecuación (1.6), del sistema perturbado, a partir del conocimiento que se tiene de las soluciones analíticas exactas de la ecuación (1.2), del sistema libre. Este método se fundamenta en plantear que las soluciones $|\psi_n\rangle$ y E_n de la ecuación (1.6) son series de potencias en λ , de la siguiente manera:

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \quad (1.7)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots, \quad (1.8)$$

donde los kets $|\psi_n^{(0)}\rangle, |\psi_n^{(1)}\rangle, |\psi_n^{(2)}\rangle, \dots$, en (1.7), respectivamente, se denominan *corrección de orden 0, 1, 2, ...* de los estados cuánticos del sistema perturbado. De igual forma los valores $E_n^{(0)}, E_n^{(1)}, E_n^{(2)}, \dots$, en (1.8), respectivamente, se denominan *corrección de orden 0, 1, 2, ...* de los niveles de energía del sistema perturbado.

Si se compara (1.7) con (1.4) y (1.8) con (1.5), se concluye que en formalismo de la teoría de perturbaciones los cambios originados por la perturbación en los estados cuánticos y en los niveles de energía del sistema están dados, respectivamente, por

$$\Delta|\psi_n\rangle = \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle + \dots, \quad (1.9)$$

$$\Delta E_n = \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (1.10)$$

Se observa en las expresiones (1.7) y (1.8), que si se apaga la perturbación, i.e. $\lambda = 0$, entonces $|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle$ y $E_n = E_n^{(0)}$ y de esta forma $\Delta|\psi_n\rangle = 0$ y $\Delta E_n = 0$. Para que el método de la teoría de perturbaciones pueda emplearse satisfactoriamente en una determinada situación física se requiere que la perturbación sea pequeña ($\widehat{H}' < \widehat{H}^0$), es decir se debe satisfacer que la perturbación produzca cambios pequeños en los niveles de energía del sistema, o sea

$$\Delta E_n < E_n^{(0)}. \quad (1.11)$$

Proyectando (1.7) sobre la base del espacio de Hilbert del sistema sin perturbar $\{|\psi_n^{(0)}\rangle\}$, a través del uso del operador proyector (\widehat{P}^0) definido como

$$\widehat{P}^0 = |\psi_n^{(0)}\rangle\langle\psi_n^{(0)}|, \quad (1.12)$$

se obtiene

$$\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n\rangle = \langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \quad (1.13)$$

Un caso especial de la anterior expresión, que implica adoptar una *condición de cuasi-normalización* (en el sentido en que no corresponde a una condición de normalización común), es

$$\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n\rangle = 1. \quad (1.14)$$

Para que se cumpla (1.14), las correcciones de orden r a los estados cuánticos del sistema perturbado $|\psi_n^{(r)}\rangle$, en (1.7), se deben construir como superposiciones de los estados cuánticos del sistema sin perturbar (o correcciones de orden cero) $|\psi_m^{(0)}\rangle$, pero con la restricción $m \neq n$, o sea

$$|\psi_n^{(r)}\rangle = \sum_m c_m^{(r)} |\psi_m^{(0)}\rangle; \quad \text{con } m \neq n, \quad (1.15)$$

y de esta forma se satisface que $\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle = \langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle = \dots = 0$ en (1.13). La superposición (1.15) impone el requerimiento de que para poder implementar el método de teoría de perturbaciones se deben conocer previa y completamente todos los estados cuánticos del sistema sin perturbar.

Reemplazando (1.3), (1.7) y (1.8) en (1.6), desarrollando los productos y agrupando en potencias de λ se obtiene

$$\left(\widehat{H}^0|\psi_n^{(0)}\rangle - E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle\right) + \lambda\left(\widehat{H}^0|\psi_n^{(1)}\rangle + \widehat{H}'|\psi_n^{(0)}\rangle - E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle\right)$$

$$+\lambda^2 \left(\widehat{H}^0 |\psi_n^{(2)}\rangle + \widehat{H}' |\psi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(2)} |\psi_n^{(0)}\rangle - E_n^{(1)} |\psi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(0)} |\psi_n^{(2)}\rangle \right) + \dots = 0 . \quad (1.16)$$

Para que la ecuación (1.16) se satisfaga, se requiere que cada una de las cantidades que aparecen entre los paréntesis sea cero. Lo anterior implica que para cada uno de los ordenes en teoría de perturbaciones se tiene una ecuación específica de partida. Por ejemplo, para el mas bajo orden, o sea λ^0 , se tiene

$$\left(\widehat{H}^0 - E_n^{(0)} \right) |\psi_n^{(0)}\rangle = 0 , \quad (1.17)$$

la cual corresponde a la ecuación de valores propios del operador Hamiltoniano del sistema sin perturbar, dada por (1.2). A primer orden, la ecuación que se tiene es

$$\left(\widehat{H}^0 - E_n^{(0)} \right) |\psi_n^{(1)}\rangle + \left(\widehat{H}' - E_n^{(1)} \right) |\psi_n^{(0)}\rangle = 0 , \quad (1.18)$$

mientras que a segundo orden es

$$\left(\widehat{H}^0 - E_n^{(0)} \right) |\psi_n^{(2)}\rangle + \left(\widehat{H}' - E_n^{(1)} \right) |\psi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(2)} |\psi_n^{(0)}\rangle = 0 . \quad (1.19)$$

Por inducción, la ecuación a orden r se escribe como

$$\left(\widehat{H}^0 - E_n^{(0)} \right) |\psi_n^{(r)}\rangle + \left(\widehat{H}' - E_n^{(1)} \right) |\psi_n^{(r-1)}\rangle - E_n^{(2)} |\psi_n^{(r-2)}\rangle - \dots - E_n^{(r)} |\psi_n^{(0)}\rangle = 0 , \quad (1.20)$$

ecuación que será el punto de partida para la obtención de las diferentes correcciones en teoría de perturbaciones, tanto para los niveles de energía como para los estados cuánticos del sistema perturbado.

1.2. TPIT para niveles de energía no degenerados

Los sistemas cuánticos que se considerarán en esta Sección son tales que en ausencia de perturbación los sistemas no presentan degeneración, es decir se cumple que para un nivel de energía arbitrario del sistema sin perturbar, por ejemplo el k -esimo $E_k^{(0)}$, existe en el sistema uno y solamente un estado cuántico $|\psi_k^{(0)}\rangle$ caracterizado por tener asociado el nivel de energía $E_k^{(0)}$. En otras palabras, en el sistema sin perturbar se cumple que la relación entre los niveles de energía $E_n^{(0)}$ y los estados cuánticos $|\psi_n^{(0)}\rangle$ es uno a uno y sobre.

1.2.1. Corrección de orden r a los niveles de energía.

La corrección de orden r a los niveles de energía, $E_n^{(r)}$, se obtiene a partir de proyectar la ecuación (1.20) en la base $\left\{ |\psi_n^{(0)}\rangle \right\}$ del sistema sin perturbar. Lo anterior se hace aplicando

el operador proyector \widehat{P}^0 definido por (1.12) a la ecuación (1.20) y aplicando el axioma de asociatividad, obteniéndose:

$$\begin{aligned} |\psi_n^{(0)}\rangle \left[\langle \psi_n^{(0)} | \left(\widehat{H}^0 - E_n^{(0)} \right) | \psi_n^{(r)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | \widehat{H}' | \psi_n^{(r-1)} \rangle - E_n^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(r-1)} \rangle \right. \\ \left. - E_n^{(2)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(r-2)} \rangle - \dots - E_n^{(r)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle \right] = 0, \end{aligned} \quad (1.21)$$

ecuación que se satisface si la cantidad entre el paréntesis cuadrado es cero. Teniendo en cuenta que \widehat{H}^0 es un operador hermítico, entonces en (1.21) se cumple que

$$\langle \psi_n^{(0)} | \left(\widehat{H}^0 - E_n^{(0)} \right) | \psi_n^{(r)} \rangle = \langle \psi_n^{(0)} | \left(E_n^{(0)} - E_n^{(0)} \right) | \psi_n^{(r)} \rangle = 0, \quad (1.22)$$

y debido a que $|\psi_n^{(r)}\rangle$ se puede escribir como una superposición de la forma (1.15), entonces en (1.21) también se cumple que $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(r-1)} \rangle = \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(r-2)} \rangle = \dots = \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0$. Por lo anterior, *la corrección de orden r a los niveles (o valores propios) de energía* esta dada por:

$$E_n^{(r)} = \langle \psi_n^{(0)} | \widehat{H}' | \psi_n^{(r-1)} \rangle, \quad (1.23)$$

expresión que permite conocer, de forma general, las correcciones de diferente orden a los niveles de energía.

1.2.2. Correcciones de primer y segundo orden a los niveles de energía

Como un caso particular de la expresión (1.23), para $r = 1$, la corrección de primer orden a los niveles de energía es

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \widehat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle, \quad (1.24)$$

siendo ésta corrección el valor esperado del operador \widehat{H}' , el cual es evaluado respecto a los estados propios del sistema sin perturbar. El mismo resultado se puede obtener directamente al aplicar el proyector (1.12) a la ecuación de primer orden (1.18).

Para $r = 2$ en la expresión (1.23), se tiene que la corrección de segundo orden a los niveles de energía es

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | \widehat{H}' | \psi_n^{(1)} \rangle, \quad (1.25)$$

pudiéndose observar que para poder evaluar esta corrección es necesario conocer previamente la corrección de primer orden a los estados propios del sistema perturbado $|\psi_n^{(1)}\rangle$. Antes de obtener una expresión que permita evaluar a $|\psi_n^{(1)}\rangle$, primero se considera un ejemplo que ilustra el calculo de la corrección de primer orden a los niveles de energía en un caso específico.

Ejemplo 1.1. Encontrar los niveles de energía, corregidos hasta primer orden, para una partícula de masa m sometida a un potencial infinito unidimensional, como el mostrado en la Figura 1.1, asumiendo que sobre éste sistema actúa una perturbación de la forma:

$$(a) \quad \widehat{H}'(x) = V_0$$

$$(b) \quad \widehat{H}'(x) = \begin{cases} -A \operatorname{sen}\left(\frac{\pi x}{a}\right), & \text{para } 0 < x < a \\ 0, & \text{para } x > a \text{ y } x < 0 \end{cases}$$

FIGURA 1.1. Pozo infinito de potencial, correspondiente a la parte (a) del ejemplo 1.1.

Solución

a) En este caso, por ser la perturbación que actúa sobre el sistema constante, se espera que se presente un corrimiento constante en el nivel de referencia de la energía. Haciendo uso de la expresión (1.24) y tomando como perturbación $\widehat{H}' = V_0$, la cual es constante en el intervalo $(0, a)$, se tiene:

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= \langle \psi_n^{(0)} | \widehat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle = \langle \psi_n^{(0)} | V_0 | \psi_n^{(0)} \rangle \\ &= V_0 \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = V_0, \end{aligned}$$

donde se ha tenido en cuenta que los estados propios del sistema sin perturbar satisfacen la condición de normalización.¹ Los niveles de energía, para el sistema perturbado, corregidos hasta primer orden son

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2 + V_0,$$

¹En el Apéndice A se soluciona la ecuación de valores propios de \widehat{H}^0 , para el caso de una partícula libre en un pozo de potencial infinito unidimensional, obteniéndose sus estados y valores propios correspondientes.

observándose que el efecto de la perturbación sobre el sistema ha sido modificar el nivel de referencia de la energía en un valor constante V_0 . Para este caso, los niveles de energía corregidos hasta primer orden corresponden a la solución exacta, puesto que con una perturbación constante actuando en el intervalo $(0, a)$, todas las correcciones a la energía de más alto orden desaparecen (ver numeral b del ejemplo 1.2).

Si la perturbación constante se hubiera extendido únicamente a la mitad del pozo, es decir cuando actúa únicamente en el intervalo $(0, a/2)$, entonces la corrección de primer orden a los niveles de energía sería

$$E_n^{(1)} = V_0 \int_0^{a/2} |\psi_n^{(0)}(x)|^2 dx = \frac{2V_0}{a} \int_0^{a/2} \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right) dx = \frac{V_0}{2},$$

y así los niveles de energía corregidos hasta primer orden estarían dados por

$$E_n = E_n^{(0)} + \frac{V_0}{2} + \dots$$

lo cual significa que en este caso si habrían correcciones de más alto orden a los niveles de energía.

b) Para este caso, el potencial se ilustra en la Figura 1.2. Así como se hizo en el numeral anterior, se emplea la expresión (1.24) y para este caso, en el intervalo $(0, a)$, se toma como perturbación $\hat{H}' = -A \sin(\pi x/a)$. La corrección de primer orden a la energía es

$$E_n^{(1)} = -\langle \psi_n^{(0)} | A \sin(\pi x/a) | \psi_n^{(0)} \rangle,$$

relación que representada en el espacio de funciones de onda toma la forma

$$E_n^{(1)} = -\frac{2A}{a} \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) dx.$$

Realizando el cambio de variable $u = \frac{\pi x}{a}$; $du = \frac{\pi}{a} dx$, se obtiene

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= -\frac{2A}{a} \frac{a}{\pi} \int_0^\pi \sin^2(nu) \sin u du \\ &= -\frac{2A}{\pi} \frac{4n^2}{4n^2 - 1}. \end{aligned}$$

Por lo anterior, los niveles de energía corregidos hasta primer orden son

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

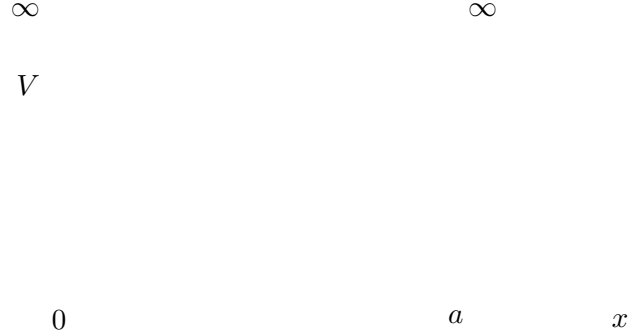


FIGURA 1.2. Potencial para el numeral (b) del ejemplo 1.1.

$$= \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2 - \frac{2A}{\pi} \frac{4n^2}{4n^2 - 1} + \dots$$

De acuerdo a (1.10), los niveles de energía del sistema perturbado pueden expresarse como $E_n = E_n^{(0)} + \Delta E_n$. Para que la aproximación sea físicamente aceptable, se debe cumplir que $\Delta E_n < E_n^{(0)}$, es decir se requiere que la perturbación sea pequeña. Para el caso que se está considerando, la energía del estado base (n=1) es:

$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} - \frac{8A}{3\pi} + \dots,$$

y para que la perturbación sea pequeña se requiere que $\frac{8A}{3\pi} < \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$, o equivalentemente $A < \frac{3\pi^3 \hbar^2}{16ma^2}$. Si se pretende tener una buena aproximación tomando solamente la corrección de primer orden a la energía, se debe cumplir entonces que $A \ll \frac{3\pi^3 \hbar^2}{16ma^2}$, lo cual implica que las correcciones de mas alto orden (las cuales estarán dadas como potencias de la constante A) serán muy pequeñas en comparación a $E_n^{(0)}$ y por esta razón podrán despreciarse. La anterior condición equivale a decir que $\Delta E_n \ll E_n^{(0)}$, y en este caso se puede decir que la perturbación es muy pequeña. \square

En el ejemplo anterior se ilustra lo que significa *una perturbación pequeña*, lo cual se nota como $\hat{H}' < \hat{H}^0$. Si la perturbación es muy pequeña ($\hat{H}' \ll \hat{H}^0$), para tener un buen resultado basta con corregir los niveles de energía hasta primer orden.

1.2.3. Corrección de primer orden a los estados cuánticos

Para obtener la corrección de primer orden a los estados, se parte de la ecuación a primer orden obtenida en (1.18). Recordando que el conjunto de estados propios del sistema no perturbado constituyen un conjunto completo ortonormal, o sea forman la base del espacio

de Hilbert asociado al sistema, entonces cualquier estado arbitrario se puede escribir como una combinación lineal de ellos. Por lo anterior, el ket $|\psi_n^{(1)}\rangle$ puede escribirse como una superposición de los estados de la base $\{|\psi_n^{(0)}\rangle\}$, así

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m=1}^{\infty} C_m^{(1)} |\psi_m^{(0)}\rangle, \quad (1.26)$$

donde los coeficientes de la expansión $C_m^{(1)}$ se determinan a través del procedimiento que se realiza a continuación. Reemplazando (1.26) en (1.18), se obtiene

$$\left(\widehat{H}^0 - E_n^{(0)}\right) \sum_{m=1}^{\infty} C_m^{(1)} |\psi_m^{(0)}\rangle + \left(\widehat{H}' - E_n^{(1)}\right) |\psi_n^{(0)}\rangle = 0, \quad (1.27)$$

y puesto que la base $\{|\psi_n^{(0)}\rangle\}$ corresponde a los estados propios de \widehat{H}^0 , entonces haciendo uso de la ecuación (1.2), la anterior ecuación queda escrita como:

$$\sum_{m=1}^{\infty} \left(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}\right) C_m^{(1)} |\psi_m^{(0)}\rangle + \left(\widehat{H}' - E_n^{(1)}\right) |\psi_n^{(0)}\rangle = 0. \quad (1.28)$$

Se observa que para el caso $m = n$ la sumatoria no contribuye y por lo tanto ésta se lleva para $m \neq n$. Proyectando la anterior ecuación sobre la base $\{|\psi_n^{(0)}\rangle\}$, mediante el uso del operador proyector (1.12), se obtiene

$$\langle \psi_l^{(0)} | \sum_{m \neq n} \left(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}\right) C_m^{(1)} |\psi_m^{(0)}\rangle + \langle \psi_l^{(0)} | \left(\widehat{H}' - E_n^{(1)}\right) |\psi_n^{(0)}\rangle = 0, \quad (1.29)$$

expresión que puede reescribirse de la siguiente manera:

$$\sum_{m \neq n} \left(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}\right) C_m^{(1)} \langle \psi_l^{(0)} | \psi_m^{(0)} \rangle = -\langle \psi_l^{(0)} | \widehat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle + E_n^{(1)} \langle \psi_l^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle. \quad (1.30)$$

Nótese que para $l = n$, se obtiene la corrección de primer orden a los niveles de energía dada por (1.24), lo cual muestra la consistencia del procedimiento que se está realizando. El caso de interés se tiene para $l \neq n$, y así la expresión anterior queda escrita como

$$\sum_{m \neq n} \left(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}\right) C_m^{(1)} \delta_{lm} = -\langle \psi_l^{(0)} | \widehat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle, \quad (1.31)$$

donde el único término que contribuye en la sumatoria del lado izquierdo de la ecuación es aquél para el que $m = l$. Por lo anterior

$$\left(E_l^{(0)} - E_n^{(0)}\right) C_l^{(1)} = -\langle \psi_l^{(0)} | \widehat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle, \quad (1.32)$$

relación de la que se despeja $C_l^{(1)}$, obteniéndose

$$C_l^{(1)} = \frac{\langle \psi_l^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}}. \quad (1.33)$$

Puesto que en la anterior expresión, el índice l es mudo, entonces se puede cambiar l por m , y así los coeficientes de la expansión (1.26) quedan escritos como

$$C_m^{(1)} = \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (1.34)$$

Reemplazando (1.34) en (1.26), se llega a que la corrección de primer orden a los estados cuánticos es

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\psi_m^{(0)}\rangle, \quad (1.35)$$

corrección que escrita en el espacio de funciones de onda es

$$\begin{aligned} \psi_n^{(1)}(x) &= \langle x | \psi_n^{(1)} \rangle \\ &= \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \langle x | \psi_m^{(0)} \rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}(x). \end{aligned} \quad (1.36)$$

La corrección de primer orden a los estados cuánticos, dada por (1.35), se puede evaluar debido a que queda expresada en términos de los estados cuánticos y los niveles de energía del sistema sin perturbar, que como ya se dijo son previamente conocidos.

Una vez que la corrección de primer orden a los estados cuánticos es conocida, ahora si es posible obtener una expresión que permite evaluar la corrección de segundo orden a los niveles de energía. Reemplazando (1.35) en (1.25), se obtiene

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' \left(\sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right) | \psi_m^{(0)} \rangle \\ &= \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_m^{(0)} \rangle. \end{aligned} \quad (1.37)$$

Por lo tanto, la corrección de segundo orden a los niveles de energía queda escrita como

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{\left| \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (1.38)$$

Al reemplazar las correcciones de primer orden (1.24) y de segundo orden (1.38) en (1.8), se encuentra que los niveles de energía del sistema perturbado corregidos hasta segundo orden están dados por

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle + \lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + \dots \quad (1.39)$$

A continuación se considera un ejemplo que ilustra el uso de las expresiones (1.35) y (1.38) en un problema físico específico.

Ejemplo 1.2. Calcular la corrección de primer orden al estado base y la corrección de segundo orden al nivel de energía base, en el caso del problema físico considerado en el Ejemplo 1.1.

Solución

a) Con la substitución de la perturbación $\hat{H}' = V_0$ en (1.36), se tiene que la corrección de primer orden al estado base ($n=1$) es

$$\begin{aligned} \psi_1^{(1)}(x) &= \sum_{m \neq 1} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | V_0 | \psi_1^{(0)} \rangle}{E_1^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}(x) \\ &= \sum_{m \neq 1} \frac{V_0 \langle \psi_m^{(0)} | \psi_1^{(0)} \rangle}{E_1^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}(x) \\ &= 0, \end{aligned}$$

resultado que se obtiene al tenerse en cuenta que los estados propios de \hat{H}^0 son ortogonales. Este resultado nulo, también se obtiene para las demás correcciones de orden superior. Por tal motivo, el estado base (junto con los demás estados propios) no sufre ninguna modificación por efecto de la perturbación constante. Debido a que $\psi_n^{(1)}(x) = 0$, entonces la corrección de segundo orden a los valores propios de energía también es nula, es decir $E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(1)} \rangle = 0$. Los anteriores resultados, junto con el resultado obtenido en el numeral (a) del ejemplo 1.1, implican que el único efecto de la perturbación constante sobre el sistema es realizar un corrimiento constante en el nivel de referencia de la energía.

b) Al reemplazar la perturbación $\hat{H}' = -A \text{sen}(\pi x/a)$ en (1.36), se tiene

$$\psi_1^{(1)}(x) = - \sum_{n \neq 1} \frac{\langle \psi_n^{(0)} | A \text{sen}(\pi x/a) | \psi_1^{(0)} \rangle}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}} \psi_n^{(0)}(x).$$

Para conocer el valor de los coeficientes de la anterior sumatoria es necesario evaluar la integral $I = \langle \psi_n^{(0)} | A \text{sen}(\pi x/a) | \psi_1^{(0)} \rangle$ en el intervalo $(0, a)$. Esta integral se evalúa de manera

similar a como se hizo en el numeral (b) del ejercicio (1.1). A partir del cambio de variable $u = \pi x/a$ se obtiene

$$I = -\frac{2A}{\pi} \frac{1}{2} \left[-\frac{\cos(nu)}{n} - \frac{1}{2} \left(-\frac{\cos(2u+nu)}{2+n} \Big|_0^\pi + \frac{\cos(2u-nu)}{2-n} \Big|_0^\pi \right) \right].$$

Se puede comprobar que para n par, la integral se anula. Para n impar el resultado es

$$I = \frac{8A}{\pi} \frac{1}{n(n^2-4)}$$

Si se tiene en cuenta que $E_1^{(0)} - E_n^{(0)} = -\frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}(n^2-1)$, entonces la corrección de primer orden a la función de onda del estado base se escribe como

$$\psi_1^{(1)}(x) = -\frac{16ma^2A}{\pi^3\hbar^2} \sum_{n=3,5,\dots} \frac{1}{n(n^2-1)(n^2-4)} \sqrt{\frac{2}{a}} \text{sen}(n\pi x/a).$$

La sumatoria anterior converge rápidamente y por tal motivo basta con truncar la suma en el primer término, para obtener una buena aproximación. Por lo anterior, la corrección a primer orden a la función de onda del estado base es

$$\psi_1^{(1)}(x) \simeq -\frac{2ma^2A}{15\pi^3\hbar^2} \sqrt{\frac{2}{a}} \text{sen}(3\pi x/a).$$

La corrección de segundo orden a la energía del estado base se obtiene a partir de la expresión (1.38), de tal forma que

$$E_1^{(2)} = \sum_{n \neq 1} \frac{|\langle \psi_n^{(0)} | A \text{sen}(\pi x/a) | \psi_1^{(0)} \rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}},$$

expresión en la que al reemplazar los valores para $\langle \psi_n^{(0)} | A \text{sen}(\pi x/a) | \psi_1^{(0)} \rangle$ y $E_1^{(0)} - E_n^{(0)}$ previamente obtenidos, se convierte en

$$E_1^{(2)} = -\frac{128ma^2A^2}{\pi^4\hbar^2} \sum_{n=3,5,\dots} \frac{1}{n^2(n^2-1)(n^2-4)^2}.$$

Así como sucedió en el cálculo de la corrección de primer orden a la función de onda del estado base, por causa de la rápida convergencia basta con considerar solamente el primer término de la sumatoria para obtener una buena aproximación, obteniéndose que la corrección de segundo orden a la energía del estado base es

$$E_1^{(2)} \simeq -\frac{16}{225} \frac{ma^2A^2}{\pi^4\hbar^2}.$$

□

1.2.4. Corrección de orden r a los estados cuánticos

A partir de (1.23), se concluye que para poder calcular la corrección de orden $r+1$ a los niveles de energía de un sistema perturbado, es necesario conocer previamente la corrección de orden r de los estados cuánticos. Esta última corrección puede hallarse partiendo de la ecuación de orden r dada por (1.20). Si se expande el ket $|\psi_n^{(r)}\rangle$ en la base $\{|\psi_n^{(0)}\rangle\}$, es decir

$$|\psi_n^{(r)}\rangle = \sum_{m=1}^{\infty} C_m^{(r)} |\psi_m^{(0)}\rangle, \quad (1.40)$$

y se reemplaza (1.40) en (1.20) se obtiene

$$\left(\widehat{H}^0 - E_n^{(0)}\right) \sum_{m=1}^{\infty} C_m^{(r)} |\psi_m^{(0)}\rangle = -\left(\widehat{H}' - E_n^{(1)}\right) |\psi_n^{(r-1)}\rangle + E_n^{(2)} |\psi_n^{(r-2)}\rangle + \dots + E_n^{(r)} |\psi_n^{(0)}\rangle, \quad (1.41)$$

expresión que se puede escribir de forma equivalente como

$$\sum_{m=1}^{\infty} \left(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}\right) C_m^{(r)} |\psi_m^{(0)}\rangle = -\left(\widehat{H}' - E_n^{(1)}\right) |\psi_n^{(r-1)}\rangle + E_n^{(2)} |\psi_n^{(r-2)}\rangle + \dots + E_n^{(r)} |\psi_n^{(0)}\rangle, \quad (1.42)$$

en donde se ha tenido en cuenta que la base $\{|\psi_n^{(0)}\rangle\}$ corresponde al conjunto de estados propios del operador \widehat{H}^0 . Se puede observar en la última expresión que el término de la sumatoria que no contribuye es aquel para el que $m = n$. Por lo anterior, la expresión anterior queda escrita como

$$\sum_{m \neq n} \left(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}\right) C_m^{(r)} |\psi_m^{(0)}\rangle = -\left(\widehat{H}' - E_n^{(1)}\right) |\psi_n^{(r-1)}\rangle + E_n^{(2)} |\psi_n^{(r-2)}\rangle + \dots + E_n^{(r)} |\psi_n^{(0)}\rangle. \quad (1.43)$$

Proyectando la anterior expresión sobre la base $\{|\psi_l^{(0)}\rangle\}$, se obtiene

$$\begin{aligned} \sum_{m \neq n} \left(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}\right) C_m^{(r)} \langle \psi_l^{(0)} | \psi_m^{(0)} \rangle &= -\langle \psi_l^{(0)} | \left(\widehat{H}' - E_n^{(1)}\right) |\psi_n^{(r-1)}\rangle \\ &+ \langle \psi_l^{(0)} | E_n^{(2)} |\psi_n^{(r-2)}\rangle + \dots + \langle \psi_l^{(0)} | E_n^{(r)} |\psi_n^{(0)}\rangle. \end{aligned} \quad (1.44)$$

Nótese que para el caso $l = n$ se obtiene la expresión (1.23). Por lo tanto el interés se centra ahora para $l \neq n$, caso en el que se obtiene

$$\begin{aligned} \left(E_l^{(0)} - E_n^{(0)}\right) C_l^{(r)} &= -\langle \psi_l^{(0)} | \left(\widehat{H}' - E_n^{(1)}\right) |\psi_n^{(r-1)}\rangle \\ &+ E_n^{(2)} \langle \psi_l^{(0)} | \psi_n^{(r-2)} \rangle + \dots + E_n^{(r)} \langle \psi_l^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle. \end{aligned} \quad (1.45)$$

A partir de la expresión anterior se despejan los coeficientes de la expansión (1.40), los cuales quedan escritos como

$$C_l^{(r)} = \frac{\langle \psi_l^{(0)} | (\widehat{H}' - E_n^{(1)}) | \psi_n^{(r-1)} \rangle - E_n^{(2)} \langle \psi_l^{(0)} | \psi_n^{(r-2)} \rangle - \dots - E_n^{(r-1)} \langle \psi_l^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}}. \quad (1.46)$$

Cambiando l por m en (1.46) y reemplazando en (1.40), se obtiene que la corrección de orden r a los estados cuánticos es

$$|\psi_n^{(r)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | (\widehat{H}' - E_n^{(1)}) | \psi_n^{(r-1)} \rangle - E_n^{(2)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(r-2)} \rangle - \dots - E_n^{(r-1)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\psi_m^{(0)}\rangle. \quad (1.47)$$

Como casos particulares de (1.47), para $r = 1$ se obtiene consistentemente el resultado dado por (1.35), mientras que para $r = 2$ se obtiene

$$|\psi_n^{(2)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | (\widehat{H}' - E_n^{(1)}) | \psi_n^{(1)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\psi_m^{(0)}\rangle. \quad (1.48)$$

Si en la expresión anterior se reemplaza $|\psi_n^{(1)}\rangle$ por (1.35), se encuentra que la corrección de segundo orden a los estados cuánticos se puede escribir como

$$|\psi_n^{(2)}\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{k \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | (\widehat{H}' - E_n^{(1)}) | \psi_k^{(0)} \rangle \langle \psi_k^{(0)} | \widehat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} |\psi_m^{(0)}\rangle, \quad (1.49)$$

corrección que puede evaluarse al conocerse completamente los estados cuánticos y los niveles de energía del sistema no perturbado.

1.2.5. El oscilador anarmónico

A continuación se estudia el oscilador anarmónico unidimensional, sistema descrito por el siguiente operador Hamiltoniano:

$$\widehat{H} = \frac{\widehat{p}_x^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \widehat{x}^2 + \gamma_1 \widehat{x}^3 + \gamma_2 \widehat{x}^4, \quad (1.50)$$

donde γ_1 y γ_2 son constantes fenomenológicas. Como puede observarse, este sistema corresponde a un oscilador armónico unidimensional, descrito por el operador hamiltoniano

$$\widehat{H}^0 = \frac{\widehat{p}_x^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \widehat{x}^2, \quad (1.51)$$

sometido a una perturbación anarmónica dada por

$$\widehat{H}' = \gamma_1 \widehat{x}^3 + \gamma_2 \widehat{x}^4. \quad (1.52)$$

Este sistema es muy importante en la determinación del espectro vibracional de las moléculas diatómicas (ver Capítulo 6). Como aplicación del método de la teoría de perturbaciones, a

continuación se calcularan las correcciones de primer y segundo orden al nivel de energía fundamental y la corrección de primer orden al estado fundamental del oscilador armónico unidimensional sometido a la perturbación anarmónica mencionada.

La ecuación de valores propios (1.2) para el operador \widehat{H}^0 del oscilador armónico unidimensional libre puede solucionarse analítica y exactamente², de tal forma que los niveles de energía están dados por

$$E_n^{(0)} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (1.53)$$

donde el número cuántico toma los valores $n = 0, 1, 2, \dots$, y las funciones de onda que representan los estados cuánticos son

$$\psi_n^{(0)}(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}}; \quad \text{con } \xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x, \quad (1.54)$$

siendo $H_n(\xi)$ los polinomios de Hermite.

Primero se calcula la *corrección de primer orden al nivel de energía fundamental*. Lo anterior se realiza reemplazando (1.52) en (1.24) en (1.24), obteniéndose que

$$E_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | (\gamma_1 \widehat{x}^3 + \gamma_2 \widehat{x}^4) | \psi_0^{(0)} \rangle, \quad (1.55)$$

corrección que en la representación en coordenadas adquiere la forma

$$E_0^{(1)} = \gamma_1 \int_{-\infty}^{\infty} x^3 (\psi_0^{(0)}(x))^2 dx + \gamma_2 \int_{-\infty}^{\infty} x^4 (\psi_0^{(0)}(x))^2 dx. \quad (1.56)$$

La primera integral se anula debido a que el integrando es una función impar. Lo anterior se confirma recordando que x^3 es función impar y que la función de onda $\psi_0^{(0)}(x)$ que describe el estado fundamental del oscilador armónico, dada por

$$\psi_0^{(0)}(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2} \quad (1.57)$$

es una función par. Por lo anterior la corrección de primer orden al nivel de energía fundamental se origina únicamente en el término cuártico de la perturbación anarmónica y queda escrita como

$$E_0^{(1)} = 2\gamma_2 \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/2} \frac{3}{8} \frac{\pi^{1/2}}{\left(\frac{m\omega}{\hbar} \right)^{5/2}} = \frac{3}{4} \gamma_2 \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^2 \quad (1.58)$$

En consecuencia, el nivel de energía fundamental corregido a primer orden es

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{3}{4} \gamma_2 \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^2. \quad (1.59)$$

²En el Apéndice B se muestra la solución de la ecuación de valores propios de \widehat{H}^0 para el oscilador armónico unidimensional libre.

Como se había mencionado previamente, el método de teoría de perturbaciones se puede implementar satisfactoriamente si $\Delta E < E_0^{(0)}$. Para el caso que se está considerando, lo anterior depende del valor de la constante fenomenológica γ_2 , es decir se requiere que se satisfaga la desigualdad

$$\frac{3}{4}\gamma_2 \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^2 < \frac{\hbar\omega}{2}. \quad (1.60)$$

Para que el valor del nivel de energía corregido a primer orden sea una buena aproximación, es necesario que se cumpla que

$$\gamma_2 \ll \frac{2}{3} \frac{m^2\omega^3}{\hbar}. \quad (1.61)$$

A continuación se procede a calcular la *corrección de segundo orden al nivel de energía fundamental*. Para esto se reemplaza la perturbación (1.52) en (1.38), de tal forma que

$$E_0^{(2)} = \sum_{m \neq 0} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | (\gamma_1 \hat{x}^3 + \gamma_2 \hat{x}^4) | \psi_0^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (1.62)$$

Resulta conveniente escribir la perturbación anarmónica $\gamma_1 \hat{x}^3 + \gamma_2 \hat{x}^4$ en términos de los operadores de creación (\hat{a}^\dagger) y destrucción (\hat{a}). Para efectos de procedimiento, inicialmente solo se considera la contribución del término cubico de la perturbación al elemento matricial que aparece en (1.62). Esta contribución se puede escribir como

$$\langle \psi_m^{(0)} | \gamma_1 \hat{x}^3 | \psi_0^{(0)} \rangle = \gamma_1 \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^{3/2} \langle \psi_m^{(0)} | \left(\widehat{aaa}^\dagger + \widehat{aa}^\dagger \hat{a}^\dagger + \widehat{a}^\dagger \widehat{aa}^\dagger + \widehat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger \right) | \psi_0^{(0)} \rangle, \quad (1.63)$$

donde el operador \hat{x}^3 se ha expresado en términos de los operadores creación y destrucción³, tal como lo indica la expresión (B.44) del Apéndice B, pero se han omitido los términos que tienen al operador \hat{a} a la derecha, debido a que estos términos no contribuyen por estar actuando sobre el estado de vacío $|\psi_0^{(0)}\rangle$. Teniendo en cuenta las ecuaciones de valores propios de los operadores creación y destrucción dadas en (B.47) y (B.48), se puede calcular la contribución de cada uno de los cuatro términos del elemento matricial (1.63), obteniéndose

$$\begin{aligned} \langle \psi_m^{(0)} | \widehat{aaa}^\dagger | \psi_0^{(0)} \rangle &= \langle \psi_m^{(0)} | \widehat{aa} | \psi_1^{(0)} \rangle = \langle \psi_m^{(0)} | \widehat{a} | \psi_0^{(0)} \rangle = 0, \\ \langle \psi_m^{(0)} | \widehat{aa}^\dagger \hat{a}^\dagger | \psi_0^{(0)} \rangle &= \langle \psi_m^{(0)} | \widehat{aa}^\dagger | \psi_1^{(0)} \rangle = \sqrt{2} \langle \psi_m^{(0)} | \widehat{a} | \psi_2^{(0)} \rangle = 2 \langle \psi_m^{(0)} | \psi_1^{(0)} \rangle = 2\delta_{m1}, \\ \langle \psi_m^{(0)} | \widehat{a}^\dagger \widehat{aa}^\dagger | \psi_0^{(0)} \rangle &= \langle \psi_m^{(0)} | \widehat{a}^\dagger \widehat{a} | \psi_1^{(0)} \rangle = \langle \psi_m^{(0)} | \widehat{a}^\dagger | \psi_0^{(0)} \rangle = \langle \psi_m^{(0)} | \psi_1^{(0)} \rangle = \delta_{m1}, \\ \langle \psi_m^{(0)} | \widehat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger | \psi_0^{(0)} \rangle &= \langle \psi_m^{(0)} | \widehat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger | \psi_1^{(0)} \rangle = \sqrt{2} \langle \psi_m^{(0)} | \widehat{a}^\dagger | \psi_2^{(0)} \rangle = \sqrt{6} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_3^{(0)} \rangle = \sqrt{6}\delta_{m3}, \end{aligned}$$

³En la Sección B.2 del Apéndice B se describen algunas propiedades de los operadores creación y destrucción. Además, se deducen las expresiones para los operadores \hat{x}^3 y \hat{x}^4 en términos de los operadores creación y destrucción.

de tal forma que al sumarse estas cuatro contribuciones, el elemento matricial (1.63) queda finalmente escrito como

$$\langle \psi_m^{(0)} | \gamma_1 \hat{x}^3 | \psi_0^{(0)} \rangle = \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^{3/2} \gamma_1 (3\delta_{m1} + \sqrt{6}\delta_{m3}). \quad (1.64)$$

Reemplazando (1.64) en (1.62), se obtiene que

$$E_0^{(2)}(\gamma_1) = \sum_{m \neq 0} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | \gamma_1 \hat{x}^3 | \psi_0^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}} = \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^3 \gamma_1^2 \left[\frac{9}{E_0^{(0)} - E_1^{(0)}} + \frac{6}{E_0^{(0)} - E_3^{(0)}} \right]. \quad (1.65)$$

Al reemplazar los valores $E_0^{(0)} = \frac{\hbar\omega}{2}$, $E_1^{(0)} = \frac{3\hbar\omega}{2}$, $E_3^{(0)} = \frac{7\hbar\omega}{2}$ en la expresión anterior, se encuentra que la corrección a segundo orden a la energía del estado fundamental $E_0^{(2)}(\gamma_1)$, originada en el termino cúbico de la perturbación, esta dada por

$$E_0^{(2)}(\gamma_1) = \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^3 \gamma_1^2 \left[\frac{9}{-\hbar\omega} + \frac{6}{-3\hbar\omega} \right] = -\frac{11}{8} \gamma_1^2 \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^2 \frac{1}{m\omega^2}. \quad (1.66)$$

Teniendo en cuenta que para obtener el resultado anterior ha sido necesario evaluar el elemento matricial $\langle \psi_m^{(0)} | \gamma_1 \hat{x}^3 | \psi_0^{(0)} \rangle$, ahora se puede calcular la corrección de primer orden al estado fundamental $|\psi_0^{(1)}\rangle(\gamma_1)$, proveniente del termino cúbico de la perturbación. Reemplazando el elemento matricial (1.64) en la expresión (1.35), para $n = 0$, se obtiene

$$\begin{aligned} |\psi_0^{(1)}\rangle(\gamma_1) &= \sum_{m \neq 0} \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^{3/2} \gamma_1 \frac{3\delta_{m1} + \sqrt{6}\delta_{m3}}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}} |\psi_m^{(0)}\rangle \\ &= -\frac{\gamma_1}{\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^{3/2} \left[3|\psi_1^{(0)}\rangle + \frac{\sqrt{6}}{3}|\psi_3^{(0)}\rangle \right]. \end{aligned} \quad (1.67)$$

A continuación se procede a calcular la contribución del término cuártico de la perturbación al elemento matricial que aparece en (1.62). Siguiendo un procedimiento similar al que se acaba de desarrollar para el termino cubico de la perturbación, primero es necesario expresar el operador \hat{x}^4 en términos de los operadores (\hat{a}^\dagger) y (\hat{a}), tal como se indica en (B.45), y reemplazar lo obtenido en el elemento matricial (1.62). Al realizar lo anterior, se observa que diez términos no contribuyen al elemento matricial por tener al operador \hat{a} a la derecha y actuando sobre el estado fundamental $|\psi_0^{(0)}\rangle$. Los términos que contribuyen al elemento matricial son

$$\langle \psi_m^{(0)} | \hat{a}\hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger | \psi_0^{(0)} \rangle = 2\langle \psi_m^{(0)} | \psi_0^{(0)} \rangle = 2\delta_{m0}, \quad (1.68)$$

$$\langle \psi_m^{(0)} | \hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}^\dagger | \psi_0^{(0)} \rangle = \langle \psi_m^{(0)} | \psi_0^{(0)} \rangle = \delta_{m0}, \quad (1.69)$$

$$\langle \psi_m^{(0)} | \hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger\hat{a} | \psi_0^{(0)} \rangle = \sqrt{18}\langle \psi_m^{(0)} | \psi_2^{(0)} \rangle = 3\sqrt{2}\delta_{m2}, \quad (1.70)$$

$$\langle \psi_m^{(0)} | \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a} | \psi_0^{(0)} \rangle = 2\sqrt{2}\langle \psi_m^{(0)} | \psi_2^{(0)} \rangle = 2\sqrt{2}\delta_{m2}, \quad (1.71)$$

$$\langle \psi_m^{(0)} | \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a} | \psi_0^{(0)} \rangle = \sqrt{2}\langle \psi_m^{(0)} | \psi_2^{(0)} \rangle = \sqrt{2}\delta_{m2}, \quad (1.72)$$

$$\langle \psi_m^{(0)} | \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger\hat{a} | \psi_0^{(0)} \rangle = 2\sqrt{6}\langle \psi_m^{(0)} | \psi_4^{(0)} \rangle = 2\delta_{m4}. \quad (1.73)$$

Sumando las anteriores contribuciones, se encuentra que la contribución del termino cuártico de la perturbación al elemento matricial, que aparece en (1.62), es

$$\langle \psi_m^{(0)} | \gamma_2 \hat{x}^4 | \psi_0^{(0)} \rangle = \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^2 \gamma_2 \left[3\delta_{m0} + 6\sqrt{2}\delta_{m2} + 2\sqrt{6}\delta_{m4} \right]. \quad (1.74)$$

Reemplazando el elemento matricial (1.74) en (1.35), para $n = 0$, se encuentra que la corrección de primer orden al estado fundamental $|\psi_0^{(1)}\rangle(\gamma_2)$, proveniente del termino cuártico de la perturbación, es

$$\begin{aligned} |\psi_0^{(1)}\rangle(\gamma_2) &= \sum_{m \neq 0} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \gamma_2 \hat{x}^4 | \psi_0^{(0)} \rangle}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}} |\psi_m^{(0)}\rangle \\ &= \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^2 \gamma_2 \left[\frac{6\sqrt{2} |\psi_2^{(0)}\rangle}{E_0^{(0)} - E_2^{(0)}} + \frac{2\sqrt{6} |\psi_4^{(0)}\rangle}{E_0^{(0)} - E_4^{(0)}} \right] \\ &= -\frac{\gamma_2}{\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^2 \left[3\sqrt{2} |\psi_2^{(0)}\rangle + \frac{\sqrt{6}}{2} |\psi_4^{(0)}\rangle \right]. \end{aligned} \quad (1.75)$$

De igual forma, reemplazando (1.74) en (1.62) se obtiene que la corrección de segundo orden a la energía del estado fundamental, proveniente del término cuártico, es

$$\begin{aligned} E_0^{(2)}(\gamma_2) &= \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^4 \gamma_2^2 \sum_{m \neq 0} \frac{(3\delta_{m0} + 6\sqrt{2}\delta_{m2} + 2\sqrt{6}\delta_{m4})^2}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}} \\ &= \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^4 \gamma_2^2 \left[\frac{72}{E_0^{(0)} - E_2^{(0)}} + \frac{24}{E_0^{(0)} - E_4^{(0)}} \right] \\ &= \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^4 \gamma_2^2 \left[\frac{72}{-2\hbar\omega} + \frac{24}{-4\hbar\omega} \right] \\ &= -\frac{21}{8} \gamma_2^2 \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^3 \frac{1}{m\omega^2}. \end{aligned} \quad (1.76)$$

A partir de los resultados (1.66) y (1.76) se obtiene que la corrección de segundo orden al nivel de energía fundamental es

$$E_0^{(2)} = -\frac{11}{8} \gamma_1^2 \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^2 \frac{1}{m\omega^2} - \frac{21}{8} \gamma_2^2 \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^3 \frac{1}{m\omega^2} \quad (1.77)$$

Por lo anterior, sumando (1.59) y (1.77), se encuentra que el nivel de energía fundamental corregido hasta segundo orden es

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{3}{4} \gamma_2 \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^2 - \frac{11}{8} \gamma_1^2 \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^2 \frac{1}{m\omega^2} - \frac{21}{8} \gamma_2^2 \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^3 \frac{1}{m\omega^2}, \quad (1.78)$$

donde se observa que la corrección de segundo orden es negativa, lo cual propicia que el valor (1.78) sea mas pequeño que el valor (1.59), y así, en consecuencia, el resultado (1.78) se debe ajustar mejor al valor experimental.

1.2.6. Ortogonalidad y renormalización de los estados cuánticos

Los estados cuánticos del sistema perturbado, $|\psi_n\rangle$, que en el método de teoría de perturbaciones están descritos por (1.7), son estados ortogonales. A continuación se verifica

la afirmación anterior, hasta orden λ^2 en la serie perturbativa. Para hacerlo se premultiplica el ket $|\psi_k\rangle$, definido a través de (1.7), por el bra $\langle\psi_l|$, definido de igual forma a través de (1.7), obteniéndose

$$\begin{aligned} \langle\psi_l|\psi_k\rangle &= \langle\psi_l^{(0)}|\psi_k^{(0)}\rangle + \lambda(\langle\psi_l^{(0)}|\psi_k^{(1)}\rangle + \langle\psi_l^{(1)}|\psi_k^{(0)}\rangle) \\ &+ \lambda^2(\langle\psi_l^{(0)}|\psi_k^{(2)}\rangle + \langle\psi_l^{(2)}|\psi_k^{(0)}\rangle + \langle\psi_l^{(1)}|\psi_k^{(1)}\rangle) + \dots \end{aligned} \quad (1.79)$$

Para el caso $l \neq k$, el termino de orden cero desaparece. De igual forma, teniendo en cuenta que en el termino de primer orden de (1.79), $|\psi_k^{(1)}\rangle$ puede escribirse a través de la expresión (1.35), entonces se puede demostrar que

$$\langle\psi_l^{(0)}|\psi_k^{(1)}\rangle = \frac{\langle\psi_l^{(0)}|\widehat{H}'|\psi_k^{(0)}\rangle}{E_k^{(0)} - E_l^{(0)}} = -\langle\psi_l^{(1)}|\psi_k^{(0)}\rangle, \quad (1.80)$$

por lo tanto el termino de primer orden en (1.79) se anula. Así mismo, se puede verificar con un poco de algebra que el termino de segundo orden en (1.79) también se anula, al ser valida la siguiente igualdad:

$$\langle\psi_l^{(0)}|\psi_k^{(2)}\rangle + \langle\psi_l^{(2)}|\psi_k^{(0)}\rangle = -\sum_{s \neq l, k} \frac{\langle\psi_s^{(0)}|\widehat{H}'|\psi_l^{(0)}\rangle \langle\psi_s^{(0)}|\widehat{H}'|\psi_k^{(0)}\rangle}{E_l^{(0)} - E_s^{(0)} E_k^{(0)} - E_s^{(0)}} = -\langle\psi_l^{(1)}|\psi_k^{(1)}\rangle. \quad (1.81)$$

Por las razones anteriores, puede concluirse que los estados cuánticos del sistema perturbado son ortogonales, satisfaciéndose

$$\langle\psi_l|\psi_k\rangle = \langle\psi_l^{(0)}|\psi_k^{(0)}\rangle = \delta_{lk} \quad (1.82)$$

Por otro lado, hasta ahora, no se tiene ninguna garantía que los estados cuánticos del sistema perturbado, descritos aproximadamente por (1.7), estén normalizados a uno. Lo anterior sugiere que se requiere renormalizar estos estados a uno para asegurar que la norma de sus funciones de onda tengan una interpretación probabilística y por ende para garantizar que la matriz de perturbación sea unitaria. Con el fin de lograr que los estados (1.7) estén normalizados a uno, se introduce la siguiente condición de renormalización:

$$|\psi_n\rangle_N = Z_N^{1/2} |\psi_n\rangle, \quad (1.83)$$

donde $|\psi_n\rangle_N$ representa los estados cuánticos del sistema perturbado normalizados a uno, $|\psi_n\rangle$ son los estados (1.7) y Z_N es la constante de renormalización. Con lo anterior, los estados normalizados $|\psi_n\rangle_N$ satisfacen la condición de unitariedad, es decir

$${}_N\langle\psi_n|\psi_n\rangle_N = 1. \quad (1.84)$$

La anterior condición implica que la constante de renormalización Z_N , que se define real, debe satisfacer

$$Z_N^{-1} = \langle\psi_n|\psi_n\rangle, \quad (1.85)$$

garantizándose entonces la normalización a uno de los estados cuánticos del sistema perturbado. Para efectos prácticos, con el fin de lograr que los estados cuánticos del sistema perturbado se encuentren normalizados a uno es necesario conocer la constante de renormalización Z_N . Antes de obtener una expresión analítica que permita evaluar Z_N cabe preguntarse si esta constante tiene algún significado físico. Para responder esta pregunta se premultiplica (1.83) por $\langle \psi_n^{(0)} |$, obteniéndose

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \rangle_N = Z_N^{1/2} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \rangle, \quad (1.86)$$

donde al tener en cuenta la condición de cuasi-normalización (1.14), la anterior expresión queda escrita como

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \rangle_N = Z_N^{1/2}. \quad (1.87)$$

Lo anterior permite que Z_N pueda interpretarse como la probabilidad de que un sistema no perturbado encontrándose en el estado cuántico n se encuentre en el mismo estado cuando el sistema es perturbado. A continuación se encontrará una expresión que permite evaluar a Z_N , hasta segundo orden en teoría de perturbaciones. Para ésto, se parte de la expresión (1.85) y se tiene en cuenta que los estados $|\psi_n\rangle$ perturbativamente pueden escribirse a través de (1.7), de tal forma que

$$\begin{aligned} Z_N^{-1} = \langle \psi_n | \psi_n \rangle &= \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \lambda \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \lambda \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle \\ &+ \lambda^2 \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle + \lambda^2 \langle \psi_n^{(2)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \lambda^2 \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle + O(\lambda^3), \end{aligned} \quad (1.88)$$

en donde se observa que el primer termino a la derecha es igual a uno debido a que los estados de orden cero están normalizados a uno, los cuatro siguientes términos son cero al tenerse en cuenta la condición de cuasi-normalización (1.15). En consecuencia, la expresión (1.88) se reduce a

$$Z_N^{-1} = 1 + \lambda^2 \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle + O(\lambda^3). \quad (1.89)$$

Ya que la corrección $|\psi_n^{(1)}\rangle$ esta dada en términos de (1.35), entonces el producto interior $\langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle$, en (1.89), puede escribirse como

$$\langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} < 1, \quad (1.90)$$

y así la expresión (1.89) se convierte en

$$Z_N^{-1} = 1 + \lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + O(\lambda^3), \quad (1.91)$$

y por lo tanto la probabilidad de encontrar el sistema perturbado en el mismo estado en que se encuentra cuando el sistema no está perturbado es

$$Z_N = 1 - \lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + O(\lambda^3), \quad (1.92)$$

donde puede notarse que $Z_N < 1$, para $\hat{H}' \neq 0$, de acuerdo con la interpretación probabilística que se le ha dado a Z_N .

Si se derivan los niveles de energía corregidos hasta segundo orden, dados por (1.39), con respecto a los valores propios de energía del sistema sin perturbar ($E_n^{(0)}$), se encuentra que

$$Z_N = \frac{\partial E_n}{\partial E_n^{(0)}}, \quad (1.93)$$

resultado que ha sido verificado hasta segundo orden.

EJERCICIOS 1.1.

1. Muestre que las correcciones de segundo y tercer orden a los niveles de energía de un sistema perturbado, descrito por el operador $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'$, pueden escribirse como $E_n^{(2)} = -\langle \psi_n^{(1)} | [\hat{H}^0 - E_n^{(0)}] | \psi_n^{(1)} \rangle$ y $E_n^{(3)} = \langle \psi_n^{(1)} | [\hat{H}' - E_n^{(1)}] | \psi_n^{(1)} \rangle$, respectivamente.
2. Muestre por verificación directa, hasta orden λ^3 en la serie perturbativa, que los estados cuánticos de un sistema perturbado ($|\psi_n\rangle$) son estados ortogonales.
3. Un oscilador armónico libre unidimensional es sometido a una perturbación H' , tal que
 - i) $H' = Ax$,
 - ii) $H' = \frac{1}{2}k'x^2$.

Para ambos casos, encuentre el nivel de energía fundamental corregido hasta segundo orden y la función de onda del estado fundamental corregida hasta primer orden. Compare los resultados obtenidos con los que se encuentran al resolver exactamente la ecuación de valores propios del operador \hat{H} del sistema perturbado.

4. El Hamiltoniano de un rotor rígido en un campo magnético perpendicular al eje x , puede escribirse como $H = A\vec{L}^2 + BL_z + CL_y$, donde L es un número entero que representa el módulo del vector momento angular en unidades de \hbar ; L_z, L_y son las proyecciones del momento angular sobre los ejes z y y ; y A, B , y C son constantes con dimensiones apropiadas, para garantizar que todos los términos tengan dimensiones de energía. Halle los valores propios de energía del operador \hat{H} corregidos hasta segundo orden, tomando el término $C\hat{L}_y$ como una perturbación y encuentre los estados propios corregidos hasta primer orden.

5. Considere el átomo de hidrógeno y asuma que el protón en vez de ser una fuente puntual del campo de Coulomb, es una esfera uniformemente cargada de radio R , así que el potencial de Coulomb es modificado de la siguiente manera $V(r) = -\frac{3e^2}{2R^3}(R^2 - \frac{1}{3}r^2)$ para $r < R \ll a_0$ y permanece igual $V(r) = -\frac{e^2}{r}$ para $r > R$. Teniendo en cuenta que el radio nuclear es $R \lesssim 10$ fm y que el radio de Bohr es $a_0 \simeq 0,5\text{Å} = 5 \times 10^4$ fm, y tomando como perturbación $\hat{H}' = -\frac{3e^2}{2R^3}(R^2 - \frac{1}{3}r^2) + \frac{e^2}{r}$ para $r < R$ y $\hat{H}' = 0$ para $r > R$, calcule la corrección de primer orden para los dos primeros niveles de energía.
6. Considere un átomo de dos electrones. La energía potencial para el sistema de los dos electrones y el núcleo de carga $+Ze$ es

$$V = -\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}},$$

escrita en unidades c.g.s., donde r_1 y r_2 representan la separación de los electrones 1 y 2 al núcleo, respectivamente, y r_{12} es la separación entre los dos electrones. Considere el núcleo en reposo.

a) Escriba la ecuación de valores propios para el Hamiltoniano del sistema. ¿Se puede solucionar exactamente esta ecuación?

b) Asumiendo que $\hat{H}' = \frac{e^2}{r_{12}}$ es una perturbación que actúa sobre el sistema libre descrito por $\hat{H}^0 = \hat{H}_{01} + \hat{H}_{02}$, donde \hat{H}_{0i} es el operador Hamiltoniano de un átomo hidrogenoide, encuentre la corrección de primer orden al nivel de energía fundamental del átomo de dos electrones.

1.3. TPIT para niveles de energía degenerados

Un nivel de energía x -esimo ($E_x^{(0)}$) de un sistema mecánico-cuántico no perturbado se dice degenerado, de orden g , si al resolver analítica y exactamente la ecuación de valores propios del operador \hat{H}^0 del sistema libre, se obtiene que g estados ($|\psi_1^{(0)}\rangle, |\psi_2^{(0)}\rangle, \dots, |\psi_g^{(0)}\rangle$), linealmente independientes, tienen asociado el mismo nivel de energía $E_x^{(0)}$. Uno de los sistemas físicos de mayor interés, para el que sus niveles de energía presentan degeneración, es el átomo hidrogenoide, sistema en el cual los niveles de energía quedan definidos por los valores que puede tomar el número cuántico principal (n), es decir $n = 1, 2, 3, \dots$. En este sistema, los niveles de energía presentan degeneración de orden $g = n^2$. Otros sistemas de interés que presentan degeneración en sus niveles de energía son el oscilador armónico bi- y tri-dimensional, la partícula en un pozo de potencial infinito bi- y tri-dimensional.

El desarrollo del método de la teoría de perturbaciones independiente del tiempo, para el caso de niveles de energía degenerados, presenta modificaciones con respecto al caso de niveles no degenerados. La razón de lo anterior se debe a que, al existir g estados linealmente independientes asociados al nivel de energía $E_x^{(0)}$ del sistema libre, se pueden construir g combinaciones lineales de estos g estados, las cuales pueden tomarse como la corrección de orden cero de los estados cuánticos del sistema perturbado. El problema radica en que las g combinaciones lineales son inicialmente desconocidas. Por lo anterior, para calcular la corrección a primer orden al nivel de energía x -esimo ($E_x^{(1)}$) del sistema perturbado, se requiere

resolver una ecuación secular de orden g , obteniéndose g valores para $E_x^{(1)}$, en principio diferentes. Esto último implica que, como efecto de la acción de la perturbación sobre el sistema, se puede tener un levantamiento parcial o total de la degeneración. Este levantamiento de la degeneración se observa experimentalmente, por ejemplo, en átomos sometidos a la influencia de un campo eléctrico uniforme (efecto Stark), o de un campo magnético uniforme (efecto Zeeman anómalo).

1.3.1. Degeneramiento de orden dos

Como punto de partida para el desarrollo de la teoría de perturbaciones independiente del tiempo, caso degenerado, Supóngase el ejemplo de un sistema libre cuyo operador Hamiltoniano es \hat{H}^0 , el cual posee un valor propio $E_x^{(0)}$, doblemente degenerado, asociado con los estados $|\psi_s^{(0)}\rangle$ y $|\psi_t^{(0)}\rangle$. Por lo anterior, en este ejemplo, se satisfacen las siguientes ecuaciones:

$$\hat{H}^0|\psi_s^{(0)}\rangle = E_x^{(0)}|\psi_s^{(0)}\rangle, \quad (1.94)$$

$$\hat{H}^0|\psi_t^{(0)}\rangle = E_x^{(0)}|\psi_t^{(0)}\rangle. \quad (1.95)$$

Los estados propios $|\psi_s^{(0)}\rangle$ y $|\psi_t^{(0)}\rangle$ pertenecen a la base del espacio de Hilbert (\mathcal{H}) asociado con el sistema, por lo cual estos dos estados son ortonormales, cumpliéndose $\langle\psi_s^{(0)}|\psi_s^{(0)}\rangle = \langle\psi_t^{(0)}|\psi_t^{(0)}\rangle = 1$ y $\langle\psi_s^{(0)}|\psi_t^{(0)}\rangle = \langle\psi_t^{(0)}|\psi_s^{(0)}\rangle = 0$. Estos estados forman un subespacio, de dimensión dos, en el espacio de Hilbert.

Por lo expuesto anteriormente, se puede construir un estado arbitrario $|\psi_x^{(0)}\rangle$ en el espacio \mathcal{H} , mediante una combinación lineal de los estados $|\psi_s^{(0)}\rangle$ y $|\psi_t^{(0)}\rangle$, así:

$$|\psi_x^{(0)}\rangle = \alpha|\psi_s^{(0)}\rangle + \beta|\psi_t^{(0)}\rangle, \quad \text{con } \alpha, \beta \in \mathbb{C}$$

de modo que aplicando el operador \hat{H}^0 al estado $|\psi_x^{(0)}\rangle$ y teniendo en cuenta las ecuaciones (1.94) y (1.95):

$$\begin{aligned} \hat{H}^0|\psi_x^{(0)}\rangle &= \hat{H}^0(\alpha|\psi_s^{(0)}\rangle + \beta|\psi_t^{(0)}\rangle) \\ &= \alpha\hat{H}^0|\psi_s^{(0)}\rangle + \beta\hat{H}^0|\psi_t^{(0)}\rangle \\ &= \alpha E_x^{(0)}|\psi_s^{(0)}\rangle + \beta E_x^{(0)}|\psi_t^{(0)}\rangle \\ &= E_x^{(0)}(\alpha|\psi_s^{(0)}\rangle + \beta|\psi_t^{(0)}\rangle), \end{aligned}$$

se obtiene la siguiente ecuación de valores propios:

$$\hat{H}^0|\psi_x^{(0)}\rangle = E_x^{(0)}|\psi_x^{(0)}\rangle, \quad (1.96)$$

de donde se observa que el estado arbitrario $|\psi_x^{(0)}\rangle$ tiene asociado el mismo valor propio de energía $E_x^{(0)}$ que los estados propios $|\psi_s^{(0)}\rangle$ y $|\psi_t^{(0)}\rangle$.

En el desarrollo del método de la teoría de perturbaciones independiente del tiempo, caso no degenerado, se ha supuesto implícitamente que los valores propios del sistema sin perturbar son no degenerados. Esto resulta evidente al considerar la ecuación (1.47), en donde por estar definida la suma, por ejemplo, sobre todos los $m \neq n = s$, podría llegar a suceder que los valores propios de energía $E_t^{(0)}$ y $E_s^{(0)}$ (asociados con dos estados diferentes $m = t \neq s$) sean iguales, de igual forma a como sucede en el ejemplo de doble degenerancia que se está considerando, y lo anterior estaría trayendo como consecuencia que la expresión (1.47) fuera indeterminada. Claramente, esta situación no se presenta si el espectro de \hat{H}^0 es no degenerado. Por lo tanto, en el método perturbativo de la sección anterior, la existencia de degeneración en el sistema conduce a que las funciones de onda del sistema perturbado dejen de ser continuas. Adicionalmente, si se posibilita la existencia de degenerancia en el sistema sin perturbar, se tendría que la corrección de segundo orden a la energía, dada por (1.49), también sería indeterminada.

Para poder desarrollar el método de la teoría de perturbaciones satisfactoriamente, cuando existe degeneración en el sistema, se debe formar primero una combinación lineal de los g estados propios degenerados del sistema sin perturbar asociados a un mismo nivel de energía $E_x^{(0)}$ y admitir que, si esta superposición es la correcta, entonces el método perturbativo trabajará consistentemente. A esta superposición correcta se le llama *el estado adecuado*, o *estado correcto de orden cero*. Este es el procedimiento que se aplicará al ejemplo de doble degeneración que se está considerando. Luego se generalizará a sistemas con mayor grado de degeneración.

Introduciendo una perturbación, descrita por $\hat{H}' = \lambda \hat{H}'$, a un sistema que satisface (1.94) y (1.95), la degeneración en general se levantará. Puesto que λ puede incrementarse entre 0 y 1 (o sea la intensidad de la perturbación puede pasar de cero a su valor máximo), el valor de energía E_x , asociado con los dos estados degenerados, se desdoblará, y la diferencia aumentará a medida que λ se incremente.

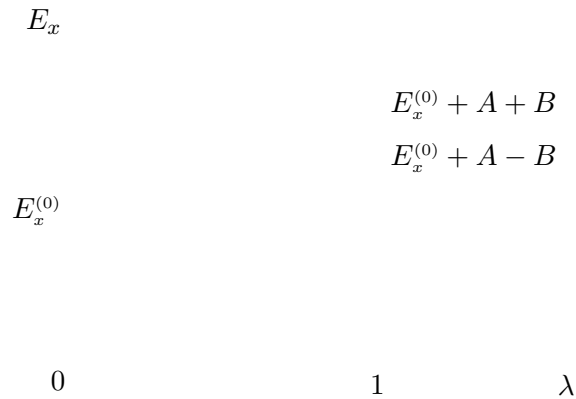


FIGURA 1.3. Desdoblamiento del valor propio E_x , por efecto de la perturbación.

En el sistema libre, el estado $|\psi_x^{(0)}\rangle$, dado por (1.96), tiene asociado el valor propio de energía $E_x^{(0)}$. Cuando la perturbación actúa en el sistema, como se verificará más adelante a

primer orden en la serie perturbativa, hay un desdoblamiento del nivel de energía x en dos niveles, uno de mayor valor $E_{x\uparrow} = E_x^{(0)} + A + B$ y otro de menor valor $E_{x\downarrow} = E_x^{(0)} + A - B$. Estos niveles de energía tienen asociados los estados propios del sistema perturbado $|\psi_{x\uparrow}\rangle$ y $|\psi_{x\downarrow}\rangle$, respectivamente. En la figura 1.3, se muestra esquemáticamente la manera en que el nivel de energía $E_x^{(0)}$ se desdobra por efecto de la perturbación. Si se “apaga” la perturbación, el sistema regresará al nivel de energía $E_x^{(0)}$. Al mismo tiempo, el estado $|\psi_{x\uparrow}^{(0)}\rangle$ corresponderá a una combinación de los dos estados propios del sistema sin perturbar, $|\psi_s^{(0)}\rangle$ y $|\psi_t^{(0)}\rangle$, y el estado $|\psi_{x\downarrow}^{(0)}\rangle$ le corresponderá a otra combinación, como se ilustra a continuación:

$$\begin{aligned} |\psi_{x\uparrow}\rangle & \xrightarrow{\text{Se apaga } \hat{H}'} |\psi_{x\uparrow}^{(0)}\rangle = \alpha_{\uparrow} |\psi_s^{(0)}\rangle + \beta_{\uparrow} |\psi_t^{(0)}\rangle, \\ |\psi_{x\downarrow}\rangle & \xrightarrow{\text{Se apaga } \hat{H}'} |\psi_{x\downarrow}^{(0)}\rangle = \alpha_{\downarrow} |\psi_s^{(0)}\rangle + \beta_{\downarrow} |\psi_t^{(0)}\rangle, \end{aligned}$$

donde las dos combinaciones son diferentes debido a que en general $\alpha_{\uparrow} \neq \alpha_{\downarrow}$ y $\beta_{\uparrow} \neq \beta_{\downarrow}$. Estas dos combinaciones, que en principio no se conocen, son las correctas para poder desarrollar consistentemente el método de teoría de perturbaciones en este caso. Pero el no conocer las combinaciones correctas, es precisamente el motivo por el cual no se puede seguir el mismo procedimiento del caso no degenerado.

1.3.2. Corrección de primer orden al nivel de energía x

A continuación se calcula la corrección a primer orden al nivel de energía x para un sistema en el que actúa una perturbación \hat{H}' . El nivel de energía x presenta degenerancia de orden dos cuando el sistema no está perturbado. Sin estar presente la perturbación, el nivel de energía $E_x^{(0)}$ tiene asociado dos estados degenerados, que se describen como superposiciones de la forma:

$$|\psi_x^{(0)}\rangle = \alpha |\psi_s^{(0)}\rangle + \beta |\psi_t^{(0)}\rangle, \quad (1.97)$$

siendo α y β parámetros ajustables, en general complejos, no conocidos. Estos estados, son los estados correctos de orden cero y una vez se conozca la corrección a primer al nivel de energía x , será posible determinar los valores de los coeficientes de las dos superposiciones, es decir se conocerán completamente las correcciones de orden cero a los estados asociados al nivel de energía x del sistema perturbado. El sistema mecánico-cuántico perturbado está descrito por el operador \hat{H} y la ecuación de Schrödinger a resolver es:

$$\hat{H} |\psi_x\rangle = E_x |\psi_x\rangle, \quad (1.98)$$

con

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}', \quad (1.99)$$

donde \hat{H}' representa una pequeña perturbación independiente del tiempo. La ecuación de Schrödinger (1.98) no se puede solucionar exactamente, y por lo tanto se resolverá de forma

aproximada, a través del método de la teoría de perturbaciones. Por lo anterior, los estados y los valores propios, solución de (1.98), se escriben como:

$$|\psi_x\rangle = |\psi_x^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_x^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_x^{(2)}\rangle + \dots, \quad (1.100a)$$

$$E_x = E_x^{(0)} + \lambda E_x^{(1)} + \lambda^2 E_x^{(2)} + \dots \quad (1.100b)$$

Reemplazando (1.100a), (1.100b) y (1.99) en (1.98), agrupando en términos de potencias de λ , se obtiene la ecuación (1.16). Esta ecuación se puede reescribir como:

$$\begin{aligned} & \left(\widehat{H}^0 + \lambda\widehat{H}'\right)|\psi_x^{(0)}\rangle + \lambda\left(\widehat{H}^0 + \lambda\widehat{H}'\right)|\psi_x^{(1)}\rangle + \lambda^2\left(\widehat{H}^0 - \lambda\widehat{H}'\right)|\psi_x^{(2)}\rangle + \dots = \\ & E_x^{(0)}|\psi_x^{(0)}\rangle + \lambda\left(E_x^{(0)}|\psi_x^{(1)}\rangle + E_x^{(1)}|\psi_x^{(0)}\rangle\right) + \lambda^2\left(E_x^{(2)}|\psi_x^{(0)}\rangle + E_x^{(1)}|\psi_x^{(1)}\rangle + E_x^{(0)}|\psi_x^{(2)}\rangle\right) + \dots \end{aligned}$$

El desarrollo del método de teoría de perturbaciones, que se hará a continuación, se limitará hasta primer orden. Por lo cual la ecuación anterior se reduce a:

$$\widehat{H}^0|\psi_x^{(0)}\rangle + \lambda\widehat{H}'|\psi_x^{(0)}\rangle + \lambda\widehat{H}^0|\psi_x^{(1)}\rangle = E^{(0)}|\psi_x^{(0)}\rangle + \lambda\left(E_x^{(0)}|\psi_x^{(1)}\rangle + E_x^{(1)}|\psi_x^{(0)}\rangle\right),$$

en donde al tenerse en cuenta la ecuación de valores propios del operador \widehat{H}^0 , se obtiene la ecuación de primer orden dada por:

$$\widehat{H}'|\psi_x^{(0)}\rangle + \widehat{H}^0|\psi_x^{(1)}\rangle = E_x^{(1)}|\psi_x^{(0)}\rangle + E_x^{(0)}|\psi_x^{(1)}\rangle. \quad (1.101)$$

En esta ecuación aparecen los estados de orden cero y orden uno. El interés se centra en obtener la corrección a primer orden al nivel de energía x ($E_x^{(1)}$), nivel que cuando no hay perturbación es doblemente degenerado.

A continuación se sigue un procedimiento similar al llevado a cabo en la sección anterior, pero con dos diferencias: la primera, que en éste caso se tienen dos bra, $\langle\psi_s^{(0)}|$ y $\langle\psi_t^{(0)}|$, con los cuales se puede premultiplicar a la ecuación (1.101), y la segunda, que $|\psi_x^{(0)}\rangle$ es, en éste caso, una combinación lineal dada por (1.97). Por lo anterior, primero, se premultiplica (1.101) por el bra $\langle\psi_s^{(0)}|$ obteniéndose:

$$\langle\psi_s^{(0)}|\widehat{H}'|\psi_x^{(0)}\rangle + \langle\psi_s^{(0)}|\widehat{H}^0|\psi_x^{(1)}\rangle = \langle\psi_s^{(0)}|E_x^{(1)}|\psi_x^{(0)}\rangle + \langle\psi_s^{(0)}|E_x^{(0)}|\psi_x^{(1)}\rangle,$$

y si se usa la ecuación de valores propios de \widehat{H}^0 , la expresión anterior queda escrita como:

$$\langle\psi_s^{(0)}|\widehat{H}'|\psi_x^{(0)}\rangle = E_x^{(1)}\langle\psi_s^{(0)}|\psi_x^{(0)}\rangle. \quad (1.102)$$

Reemplazando (1.97) en (1.102) se tiene:

$$\langle\psi_s^{(0)}|\widehat{H}'\left(\alpha|\psi_s^{(0)}\rangle + \beta|\psi_t^{(0)}\rangle\right) = E_x^{(1)}\langle\psi_s^{(0)}|\left(\alpha|\psi_s^{(0)}\rangle + \beta|\psi_t^{(0)}\rangle\right),$$

expresión que puede escribirse como:

$$\alpha\langle\psi_s^{(0)}|\widehat{H}'|\psi_s^{(0)}\rangle + \beta\langle\psi_s^{(0)}|\widehat{H}'|\psi_t^{(0)}\rangle = \alpha E_x^{(1)}\langle\psi_s^{(0)}|\psi_s^{(0)}\rangle + \beta E_x^{(1)}\langle\psi_s^{(0)}|\psi_t^{(0)}\rangle = \alpha E_x^{(1)},$$

la cual a su vez se puede escribir de una forma más compacta de la siguiente manera:

$$\alpha H'_{ss} + \beta H'_{st} = \alpha E_x^{(1)}. \quad (1.103)$$

Si ahora se premultiplica a la ecuación (1.101) por $\langle \psi_b^{(0)} |$, se tiene:

$$\langle \psi_t^{(0)} | \hat{H}' | \psi_x^{(0)} \rangle = E_x^{(1)} \langle \psi_t^{(0)} | \psi_x^{(0)} \rangle, \quad (1.104)$$

donde al reemplazar (1.97) se obtiene:

$$\alpha \langle \psi_t^{(0)} | \hat{H}' | \psi_s^{(0)} \rangle + \beta \langle \psi_t^{(0)} | \hat{H}' | \psi_t^{(0)} \rangle = \alpha E_x^{(1)} \langle \psi_t^{(0)} | \psi_s^{(0)} \rangle + \beta E_x^{(1)} \langle \psi_t^{(0)} | \psi_t^{(0)} \rangle = \beta E_x^{(1)},$$

expresión que se puede escribir de forma más compacta como:

$$\alpha H'_{ts} + \beta H'_{tt} = \beta E_x^{(1)}. \quad (1.105)$$

En las ecuaciones (1.103) y (1.105) se ha usado, para los elementos matriciales de \hat{H}' , la notación:

$$H'_{ij} = \langle \psi_i^{(0)} | \hat{H}' | \psi_j^{(0)} \rangle, \quad (1.106)$$

donde las subíndices i y j , en este caso, toman los valores t y s . La solución del sistema de ecuaciones (1.103) y (1.105) permite conocer la corrección de primer orden $E_x^{(1)}$, al suponerse que se conocen los elementos matriciales H'_{ij} . Esto último es cierto, debido a que los elementos H'_{ij} se pueden calcular al ser conocida la perturbación que actúa sobre el sistema \hat{H}' y por ser conocidos los estados propios del sistema sin perturbar $|\psi_i^{(0)}\rangle$ y $|\psi_j^{(0)}\rangle$. Para solucionar el sistema de ecuaciones (1.103) y (1.105), resulta conveniente escribir las dos ecuaciones de forma matricial, así:

$$\begin{pmatrix} H'_{ss} & H'_{st} \\ H'_{ts} & H'_{tt} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = E_x^{(1)} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}. \quad (1.107)$$

Usando la notación compacta matricial, la ecuación (1.107) puede escribirse como:

$$\mathbb{H}' \mathbf{a} = E_x^{(1)} \mathbf{a}, \quad (1.108)$$

donde \mathbb{H}' se denomina la matriz de perturbación, y para el ejemplo en consideración es una matriz 2x2 dada por:

$$\mathbb{H}' = \begin{pmatrix} H'_{ss} & H'_{st} \\ H'_{ts} & H'_{tt} \end{pmatrix}, \quad (1.109)$$

mientras que α es un vector columna, que en este caso es de dos componentes, dado por:

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}. \quad (1.110)$$

La ecuación (1.108) de forma equivalente puede escribirse

$$(\mathbb{H}' - E_x^{(1)}\mathbb{I}) \mathbf{a} = \mathbf{0},$$

donde para que exista solución, se debe cumplir que:

$$\det (\mathbb{H}' - E_x^{(1)}\mathbb{I}) = 0 \quad (1.111)$$

La ecuación (1.111) se denomina *ecuación secular* y su solución en este caso tiene 2 raíces, siendo las correcciones de primer orden a la energía del nivel x . Para solucionar la ecuación secular (1.111), se reemplaza (1.109) y se evalúa el determinante, obteniéndose una ecuación cuadrática para $E_x^{(1)}$ dada por:

$$(E_x^{(1)})^2 - E_x^{(1)} (H'_{ss} + H'_{tt}) + (H'_{ss}H'_{tt} - H'_{st}H'_{ts}) = 0,$$

cuyas dos soluciones tienen la forma:

$$E_x^{(1)} = \frac{H'_{ss} + H'_{tt} \pm \sqrt{(H'_{ss} + H'_{tt})^2 - 4(H'_{ss}H'_{tt} - H'_{st}H'_{ts})}}{2},$$

y donde al efectuar operaciones dentro de la expresión subradical se obtiene que las dos soluciones toman la forma:

$$E_{x\uparrow}^{(1)} = A + B, \quad (1.112)$$

$$E_{x\downarrow}^{(1)} = A - B, \quad (1.113)$$

siendo $A = \frac{1}{2}(H'_{ss} + H'_{tt})$ y $B = \frac{1}{2}\sqrt{(H'_{ss} - H'_{tt})^2 + 2(H'_{st})^2}$. En el desarrollo anterior, se ha tenido en cuenta que el operador \hat{H}' es hermítico y por lo tanto se cumple:

$$H'_{st} = \langle \psi_s^{(0)} | \hat{H}' | \psi_t^{(0)} \rangle = \langle \psi_s^{(0)} | \hat{H}' | \psi_t^{(0)} \rangle^* = \langle \psi_t^{(0)} | \hat{H}' | \psi_s^{(0)} \rangle = H'_{ts}.$$

En consecuencia, el nivel de energía x , corregido hasta primer orden, se ha desdoblado de la siguiente manera:

$$E_{x\uparrow} = E_x^{(0)} + A + B, \quad (1.114)$$

$$E_{x\downarrow} = E_x^{(0)} + A - B. \quad (1.115)$$

Este desdoblamiento originado por la perturbación, es mostrado diagramáticamente en la Figura (1.3).

1.3.3. Estados correctos de orden cero

Una vez se ha calculado la corrección a primer orden a la energía, obteniéndose el desdoblamiento del nivel de energía x , es posible obtener los estados correctos de orden cero. Para esto, se reemplaza la corrección $E_{x\uparrow}^{(1)}$ en la ecuación (1.107), se denotan los coeficientes en este caso como α_\uparrow y β_\uparrow , por lo cual:

$$\begin{pmatrix} H'_{ss} & H'_{st} \\ H'_{ts} & H'_{tt} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_\uparrow \\ \beta_\uparrow \end{pmatrix} = E_{x\uparrow}^{(1)} \begin{pmatrix} \alpha_\uparrow \\ \beta_\uparrow \end{pmatrix} \quad (1.116)$$

de donde se obtienen las siguientes dos ecuaciones:

$$\begin{aligned} (H'_{ss} - E_{x\uparrow}^{(1)})\alpha_\uparrow + H'_{st}\beta_\uparrow &= 0, \\ \alpha_\uparrow H'_{ts} + (H'_{tt} - E_{x\uparrow}^{(1)})\beta_\uparrow &= 0, \end{aligned}$$

con las cuales es posible encontrar los valores de α_\uparrow y β_\uparrow , y de esta forma se obtiene el estado correcto de orden cero asociado con la corrección $E_{x\uparrow}^{(1)}$, es decir:

$$|\psi_{x\uparrow}^{(0)}\rangle = \alpha_\uparrow |\psi_s^{(0)}\rangle + \beta_\uparrow |\psi_t^{(0)}\rangle, \quad (1.117)$$

donde los coeficientes satisfacen la condición:

$$|\alpha_\uparrow|^2 + |\beta_\uparrow|^2 = 1, \quad (1.118)$$

la cual es originada en la condición de normalización a uno del estado $|\psi_{x\uparrow}^{(0)}\rangle$.

De manera análoga, si se reemplaza $E_{x\downarrow}^{(1)}$ en la ecuación (1.107), y se denotan los coeficientes en este caso como α_\downarrow y β_\downarrow , se obtiene que el estado correcto de orden cero asociado es:

$$|\psi_{x\downarrow}^{(0)}\rangle = \alpha_\downarrow |\psi_s^{(0)}\rangle + \beta_\downarrow |\psi_t^{(0)}\rangle, \quad (1.119)$$

donde los coeficientes satisfacen la condición de normalización:

$$|\alpha_\downarrow|^2 + |\beta_\downarrow|^2 = 1. \quad (1.120)$$

Los estados correctos (1.117) y (1.119) son los dos estados propios del sistema sin perturbar, asociados con el mismo valor propio de energía degenerado $E_x^{(0)}$. Estos dos estados, inicialmente desconocidos, han sido obtenidos a través de la solución de la ecuación secular asociada con el problema de doble degeneración.

Teorema 1. Sea \widehat{X} un operador hermítico que conmuta con \widehat{H}' . Si $|\psi_s^{(0)}\rangle$ y $|\psi_t^{(0)}\rangle$ son estados propios de \widehat{X} con valores propios diferentes, es decir se satisfacen las ecuaciones de valores propios $\widehat{X}|\psi_s^{(0)}\rangle = \mu|\psi_s^{(0)}\rangle$ y $\widehat{X}|\psi_t^{(0)}\rangle = \nu|\psi_t^{(0)}\rangle$, de tal forma que $\mu \neq \nu$, entonces, $H'_{st} = 0$, y así $|\psi_s^{(0)}\rangle$ y $|\psi_t^{(0)}\rangle$, por separado, son estados correctos para ser usados en el método de la teoría de perturbaciones, caso degenerado.

Demostración. La suposición es $[\widehat{X}, \widehat{H}'] = \widehat{0}$, luego:

$$\begin{aligned} \langle \psi_s^{(0)} | [\widehat{X}, \widehat{H}'] | \psi_t^{(0)} \rangle &= 0 \\ &= \langle \psi_s^{(0)} | \widehat{X} \widehat{H}' | \psi_t^{(0)} \rangle - \langle \psi_s^{(0)} | \widehat{H}' \widehat{X} | \psi_t^{(0)} \rangle. \end{aligned}$$

Ya que \widehat{X} es hermítico, entonces $\langle \psi_s^{(0)} | \widehat{X} = \langle \psi_s^{(0)} | \mu$ y $\langle \psi_t^{(0)} | \widehat{X} = \langle \psi_t^{(0)} | \nu$, entonces:

$$\begin{aligned} \langle \psi_s^{(0)} | [\widehat{X}, \widehat{H}'] | \psi_t^{(0)} \rangle &= \mu \langle \psi_s^{(0)} | \widehat{H}' | \psi_t^{(0)} \rangle - \nu \langle \psi_s^{(0)} | \widehat{H}' | \psi_t^{(0)} \rangle \\ &= (\mu - \nu) \langle \psi_s^{(0)} | \widehat{H}' | \psi_t^{(0)} \rangle = (\mu - \nu) H'_{st} = 0, \end{aligned}$$

y debido a que $\mu \neq \nu$, por lo tanto $H'_{st} = 0$. □

Como enseñanza de este teorema se puede decir lo siguiente: si se tiene un problema con estados degenerados, se puede buscar un operador hermítico \widehat{X} que conmute con \widehat{H}' . Se toman como estados del sistema no perturbado los estados propios simultáneos de \widehat{H}' y \widehat{X} . En consecuencia, se puede usar el método de la teoría de perturbaciones, caso no degenerado, a primer orden. Si no es posible encontrar un operador \widehat{X} que tenga tales características, entonces es necesario usar la ecuación (1.113).

En particular, el operador hermítico \widehat{X} se puede identificar con el operador \widehat{H}^0 y así, los estados propios del sistema sin perturbar, formando una base adecuada, también son estados propios del operador \widehat{H}' . Lo anterior trae como consecuencia, que la matriz de perturbación \mathbb{H}' sea diagonal y por lo tanto, se puede calcular la corrección de primer orden al nivel de energía x como si fuera un caso no degenerado.

Es decir, si es posible encontrar una base adecuada en la que los estados propios del sistema sin perturbar, sean estados simultáneos de \widehat{H}^0 y \widehat{H}' , entonces, en el ejemplo de doble degeneración que se está estudiando, la ecuación (1.107) se escribe de la siguiente manera:

$$\begin{pmatrix} H'_{ss} & 0 \\ 0 & H'_{tt} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = E_x^{(1)} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}. \quad (1.121)$$

En la anterior ecuación se puede observar que ya no es posible obtener una ecuación secular, y además, se pueden encontrar directamente las dos correcciones de primer orden al nivel de energía x , las cuales están dadas por:

$$\begin{aligned} E_{x\uparrow}^{(1)} &= H'_{ss} = \langle \psi_s^{(0)} | \widehat{H}' | \psi_s^{(0)} \rangle, \\ E_{x\downarrow}^{(1)} &= H'_{tt} = \langle \psi_t^{(0)} | \widehat{H}' | \psi_t^{(0)} \rangle. \end{aligned}$$

con lo cual, la corrección a primer orden a la energía se evalúa usando la expresión (1.24), o en otra palabras, esta corrección se obtiene como si fuera un problema no degenerado.

1.3.4. Corrección de primer orden a los dos estados

Previamente se encontró, que por efecto de la perturbación que actúa sobre el sistema, la doble degeneración del nivel de energía x se levanta, y como consecuencia, en el sistema perturbado existen dos niveles de energía diferentes, $E_{x\uparrow}$ y $E_{x\downarrow}$. Las expresiones (1.114) y (1.115) permiten obtener los dos niveles de energía, corregidos hasta primer orden en la serie perturbativa. Cada uno de los niveles $E_{x\uparrow}$ y $E_{x\downarrow}$ tiene asociado un estado propio del operador \widehat{H} del sistema perturbado, de la siguiente manera:

$$\widehat{H}|\psi_{x\uparrow}\rangle = E_{x\uparrow}|\psi_{x\uparrow}\rangle, \quad (1.122)$$

$$\widehat{H}|\psi_{x\downarrow}\rangle = E_{x\downarrow}|\psi_{x\downarrow}\rangle. \quad (1.123)$$

El propósito, a continuación, es encontrar las correcciones de primer orden a los estados propios del sistema perturbado $|\psi_{x\uparrow}\rangle$ y $|\psi_{x\downarrow}\rangle$, correcciones que se denotarán respectivamente por $|\psi_{x\uparrow}^{(1)}\rangle$ y $|\psi_{x\downarrow}^{(1)}\rangle$. Para obtener estas correcciones, se parte de la ecuación de primer orden dada por (1.101), pero escrita de la siguiente forma:

$$\left(\widehat{H}^0 - E_x^{(0)}\right)|\psi_x^{(1)}\rangle = -\left(\widehat{H}' - E_x^{(1)}\right)|\psi_x^{(0)}\rangle. \quad (1.124)$$

La anterior ecuación, para el caso $|\psi_{x\uparrow}^{(1)}\rangle$, queda escrita como:

$$\left(\widehat{H}^0 - E_x^{(0)}\right)|\psi_{x\uparrow}^{(1)}\rangle = -\left(\widehat{H}' - E_{x\uparrow}^{(1)}\right)|\psi_{x\uparrow}^{(0)}\rangle. \quad (1.125)$$

Recordando que los estados propios del operador \widehat{H}^0 constituyen un conjunto completo ortonormal, entonces es posible escribir que:

$$|\psi_{x\uparrow}^{(1)}\rangle = \sum_{m=1}^{\infty} C_m^{(1)}|\psi_m^{(0)}\rangle, \quad (1.126)$$

Reemplazando (1.126) en (1.127) y teniendo en cuenta la ecuación de valores propios de \widehat{H}^0 , se obtiene:

$$\sum_{m=1}^{\infty} (E_m^{(0)} - E_x^{(0)}) C_m^{(1)}|\psi_m^{(0)}\rangle = -\left(\widehat{H}' - E_{x\uparrow}^{(1)}\right)|\psi_{x\uparrow}^{(0)}\rangle. \quad (1.127)$$

En el lado derecho de la ecuación anterior, se observa que cuando la sumatoria toma los valores $m = s, t$ no hay contribución, debido a que $E_s^{(0)} = E_t^{(0)} = E_x^{(0)}$. Por esta razón, en esta sumatoria se pueden suprimir los valores s y t . Premultiplicando la ecuación (1.127) por el bra $\langle\psi_l^{(0)}|$ y substituyendo (1.117) se obtiene:

$$\langle\psi_l^{(0)}| \sum_{m \neq s, t}^{\infty} (E_m^{(0)} - E_x^{(0)}) C_m^{(1)}|\psi_m^{(0)}\rangle = -\langle\psi_l^{(0)}| \left(\widehat{H}' - E_{x\uparrow}^{(1)}\right) \left(\alpha_{\uparrow}|\psi_s^{(0)}\rangle + \beta_{\uparrow}|\psi_t^{(0)}\rangle\right). \quad (1.128)$$

La anterior ecuación, para $l \neq s, t$, se convierte en:

$$(E_l^{(0)} - E_x^{(0)}) C_l^{(1)}\langle\psi_l^{(0)}|\psi_l^{(0)}\rangle = -\alpha_{\uparrow}\langle\psi_l^{(0)}|\widehat{H}'|\psi_s^{(0)}\rangle - \beta_{\uparrow}\langle\psi_l^{(0)}|\widehat{H}'|\psi_t^{(0)}\rangle, \quad (1.129)$$

de donde es posible despejar el coeficiente de la expansión:

$$C_l^{(1)} = \frac{\alpha_{\uparrow} \langle \psi_l^{(0)} | \hat{H}' | \psi_s^{(0)} \rangle + \beta_{\uparrow} \langle \psi_l^{(0)} | \hat{H}' | \psi_t^{(0)} \rangle}{(E_l^{(0)} - E_x^{(0)})}. \quad (1.130)$$

En la anterior expresión el subíndice l es mudo, por tal motivo se puede reemplazar $l = m$ en (1.130), y substituir el resultado en (1.126), obteniéndose que la corrección de primer orden al estado $|\psi_x^{(\uparrow)}\rangle$ es:

$$|\psi_{x\uparrow}^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq s,t}^{\infty} \frac{\alpha_{\uparrow} \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_s^{(0)} \rangle + \beta_{\uparrow} \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_t^{(0)} \rangle}{(E_x^{(0)} - E_m^{(0)})} |\psi_m^{(0)}\rangle. \quad (1.131)$$

Siguiendo un procedimiento similar al que se acaba de desarrollar para encontrar $|\psi_{x\uparrow}^{(1)}\rangle$, se obtiene que la corrección de primer orden al estado $|\psi_x^{(\downarrow)}\rangle$ es:

$$|\psi_{x\downarrow}^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq s,t}^{\infty} \frac{\alpha_{\downarrow} \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_s^{(0)} \rangle + \beta_{\downarrow} \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_t^{(0)} \rangle}{(E_x^{(0)} - E_m^{(0)})} |\psi_m^{(0)}\rangle. \quad (1.132)$$

1.3.5. Degeneramiento de orden g

Supóngase ahora el ejemplo de un sistema libre, descrito por el operador Hamiltoniano \hat{H}^0 , el cual posee un valor propio $E_x^{(0)}$ con degeneración g , es decir en el sistema sin perturbar hay g estados propios linealmente independientes, todos con el mismo valor propio de energía. Considerando que el sistema es perturbado mediante \hat{H}' , entonces en este caso la ecuación (1.107) está dada por:

$$\begin{pmatrix} H'_{11} & H'_{12} & \cdots & H'_{1g} \\ H'_{21} & H'_{22} & \cdots & H'_{2g} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H'_{g1} & H'_{g2} & \cdots & H'_{gg} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_g \end{pmatrix} = E_x^{(1)} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_g \end{pmatrix}, \quad (1.133)$$

donde los elementos matriciales están definidos como:

$$H'_{ij} = \langle \psi_j^{(0)} | \hat{H}' | \psi_i^{(0)} \rangle \quad i, j = 1, 2, \dots, g \quad (1.134)$$

La ecuación matricial (1.133) de forma equivalente se puede escribir de la siguiente manera:

$$\sum_{i=1}^g \alpha_i H'_{ji} = \alpha_j E_x^{(1)}, \quad j = 1, 2, \dots, g. \quad (1.135)$$

Estas ecuaciones matriciales en forma mas compacta se escriben como (1.108):

$$\mathbb{H}'\mathbf{a} = E_x^{(1)}\mathbf{a}, \quad (1.136)$$

A partir de (1.136) se obtiene la ecuación secular dada por (1.111):

$$\det (\mathbb{H}' - E_x^{(1)}\mathbb{I}) = 0, \quad (1.137)$$

ecuación, que en este caso, al ser solucionada conduce a g raíces, cada una representando una corrección de primer orden al nivel de energía x . Estas raíces, en general distintas, se representan como:

$$E_{x,1}^{(1)}, \quad E_{x,2}^{(1)}, \quad \dots, \quad E_{x,g}^{(1)}. \quad (1.138)$$

El anterior hecho implica que en el sistema perturbado puede darse un levantamiento total de la degeneración, es decir existen g niveles de energía distintos, los cuales corregidos a primer orden se expresan como:

$$E_{x,1} = E_x^{(0)} + E_{x,1}^{(1)}, \quad E_{x,2} = E_x^{(0)} + E_{x,2}^{(1)}, \quad \dots, \quad E_{x,g} = E_x^{(0)} + E_{x,g}^{(1)}. \quad (1.139)$$

Los anteriores niveles de energía tienen asociados los siguientes estados propios del sistema perturbado:

$$|\psi_{x,1}\rangle, \quad |\psi_{x,2}\rangle, \quad \dots, \quad |\psi_{x,g}\rangle. \quad (1.140)$$

de una forma tal que se satisfacen las siguientes g ecuaciones de valores propios:

$$\widehat{H}|\psi_{x,1}\rangle = E_{x,1}|\psi_{x,1}\rangle, \quad \widehat{H}|\psi_{x,2}\rangle = E_{x,2}|\psi_{x,2}\rangle, \quad \dots, \quad \widehat{H}|\psi_{x,g}\rangle = E_{x,g}|\psi_{x,g}\rangle. \quad (1.141)$$

Los g estados de (1.140), corregidos hasta primer orden en la serie perturbativa, pueden expresarse como:

$$|\psi_{x,1}\rangle = |\psi_{x,1}^{(0)}\rangle + |\psi_{x,1}^{(1)}\rangle, \quad |\psi_{x,2}\rangle = |\psi_{x,2}^{(0)}\rangle + |\psi_{x,2}^{(1)}\rangle, \quad \dots, \quad |\psi_{x,g}\rangle = |\psi_{x,g}^{(0)}\rangle + |\psi_{x,g}^{(1)}\rangle, \quad (1.142)$$

donde los estados correctos de orden cero, están dados por:

$$\begin{aligned} |\psi_{x,1}^{(0)}\rangle &= \alpha_1^1 |\psi_1^{(0)}\rangle + \alpha_2^1 |\psi_2^{(0)}\rangle + \dots + \alpha_g^1 |\psi_g^{(0)}\rangle, \\ |\psi_{x,2}^{(0)}\rangle &= \alpha_1^2 |\psi_1^{(0)}\rangle + \alpha_2^2 |\psi_2^{(0)}\rangle + \dots + \alpha_g^2 |\psi_g^{(0)}\rangle, \\ &\vdots \\ |\psi_{x,g}^{(0)}\rangle &= \alpha_1^g |\psi_1^{(0)}\rangle + \alpha_2^g |\psi_2^{(0)}\rangle + \dots + \alpha_g^g |\psi_g^{(0)}\rangle, \end{aligned}$$

siendo los coeficientes α_i^j obtenidos en cada caso, reemplazando cada una de las g raíces de (1.137) en la ecuación matricial (1.133), y donde las correcciones de primer orden están dadas por:

$$|\psi_{x,j}^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq 1,2,\dots,g}^{\infty} \frac{\alpha_1^j \langle \psi_m^{(0)} | \widehat{H}' | \psi_1^{(0)} \rangle + \alpha_2^j \langle \psi_m^{(0)} | \widehat{H}' | \psi_2^{(0)} \rangle + \dots + \alpha_g^j \langle \psi_m^{(0)} | \widehat{H}' | \psi_g^{(0)} \rangle}{(E_x^{(0)} - E_m^{(0)})} |\psi_m^{(0)}\rangle, \quad (1.143)$$

siendo $j = 1, 2, \dots, g$.

1.3.6. El efecto Stark.

A continuación se considera, como una aplicación del método de la teoría de perturbaciones independiente del tiempo, caso degenerado, un átomo hidrogenoide en presencia de un campo eléctrico exterior, uniforme y paralelo al eje z , tal como se muestra en la Figura (1.4). Experimentalmente se observa que la degeneración de los niveles de energía de Bohr que se presenta en los átomos libres se levanta parcialmente como consecuencia de la perturbación del campo eléctrico exterior. Este fenómeno, conocido como efecto Stark, tiene su origen en la fuerza electrostática que produce el campo eléctrico (\vec{E}) sobre el electrón. El efecto Stark puede describirse satisfactoriamente a través del método de la teoría de perturbaciones, a primer orden, siempre y cuando la perturbación sea pequeña. Este último hecho se logra, como se mencionará mas adelante, si \vec{E} es suficientemente pequeño.

El campo eléctrico se puede escribir como $\vec{E} = \mathcal{E}\hat{u}_z$, siendo la intensidad del campo (\mathcal{E}) constante en todos los puntos del espacio. La fuerza electrostática que realiza el campo \vec{E} sobre el electrón del átomo es $F_z = -\frac{\partial \hat{H}'}{\partial z} = -e\mathcal{E}$, siendo $-e$ la carga eléctrica del electrón. La energía potencial eléctrica sobre el electrón, o perturbación, está dada por $\hat{H}' = e\mathcal{E}z$.

$$\vec{E} = \mathcal{E}\hat{u}_z$$

Átomos
hidrogenoides \hat{u}_z

FIGURA 1.4. Átomos hidrogenoides en presencia de un campo eléctrico uniforme.

El sistema perturbado queda definido a través del operador Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - k\frac{Ze^2}{r} + e\mathcal{E}z, \quad (1.144)$$

siendo posible identificar en (1.144), al operador Hamiltoniano del átomo hidrogenoide libre $\hat{H}^0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} - k\frac{Ze^2}{r}$, con Z el número de protones en el núcleo, y al operador Hamiltoniano que representa la perturbación $\hat{H}' = e\mathcal{E}z$. La carga positiva del núcleo produce un campo eléctrico interno sobre el electrón del orden de $10^9 \frac{V}{m}$. Para poder aplicar el método de la teoría de perturbaciones, se requiere que el campo eléctrico exterior sea pequeño en comparación con el campo eléctrico interior.

En el laboratorio, por lo general, se consiguen campos eléctricos de máximo $10^6 \frac{V}{m}$, con lo cual se cumple que $\widehat{H}' \ll \widehat{H}^0$, y así es posible describir el efecto Stark satisfactoriamente calculando los niveles de energía corregidos hasta primer orden. Sin embargo, como se estudiará más adelante, al tener en cuenta las correcciones de estructura fina, se produce un levantamiento de la degeneración de los niveles de energía del orden de 10^{-4} eV. Las perturbaciones que producen la corrección de estructura fina, es decir la corrección relativista a la energía cinética del electrón y la interacción del dipolo magnético asociado al espín del electrón con el campo magnético producido por el movimiento relativo del núcleo respecto al electrón, son perturbaciones intrínsecas en el átomo, es decir siempre están presentes y por lo tanto el desdoblamiento de estructura fina es intrínseco en el átomo. Debido a lo anterior, para poder distinguir el desdoblamiento de los niveles de energía debido al efecto Stark del originado por estructura fina, y para que el desdoblamiento por efecto Stark sea menor al de estructura fina, se requiere que el campo eléctrico exterior sea del orden o menor a $10^5 \frac{V}{m}$.

Para átomos hidrogenoides libres, la ecuación de valores propios de \widehat{H}^0 , se puede resolver analíticamente de forma exacta tal como se muestra en el Apéndice C. Los valores propios de energía (niveles de Bohr) están dados por (C.3):

$$E_n^{(0)} = \frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \cdot \frac{1}{n^2}, \quad (1.145)$$

donde el número cuántico principal (n) toma los valores $n = 1, 2, \dots$. Las funciones onda de probabilidad, representando en el espacio de coordenadas a los diferentes estados cuánticos del sistema, quedan escritas como (C.4):

$$\psi_{nlm}^{(0)}(r, \theta, \phi) = \langle \mathbf{r} | nlm \rangle = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (1.146)$$

siendo $R_{nl}(r)$ la parte radial de la función de onda (C.5) y $Y_{lm}(\theta, \phi)$ los armónicos esféricos definidos por (C.8). En estas funciones, el número cuántico de momento angular (l) toma los valores $l = 0, 1, 2, \dots$ y el número cuántico de proyección del momento angular (m) en la dirección del eje z toma valores enteros en el intervalo $-l \leq m \leq l$. Como se puede ver en el Apéndice C, la paridad de las funciones de onda queda determinada por el número cuántico l . En particular, a través de la expresión (C.27), se determina que *las funciones de onda del átomo de hidrógeno son pares si l es par e impares si l es impar*. Este resultado tiene interés práctico puesto que permite simplificar la evaluación de los elementos de la matriz de perturbación. Adicionalmente, en el Apéndice C.2, se muestra que

$$\langle n'l'm' | \widehat{z} | nlm \rangle \begin{cases} \neq 0 & \text{si } m' = m; \text{ ly } l' \text{ diferente paridad,} \\ = 0 & \text{si } m' \neq m; \text{ ly } l' \text{ igual paridad.} \end{cases} \quad (1.147)$$

Se sabe que el grado de degeneramiento de los niveles de energía del átomo sin perturbar es $g = n^2$. Por ejemplo, para el nivel de energía fundamental $n = 1$ se tiene que $g = 1$, puesto que para este caso $l = 0$ y $m = 0$. Debido a que este nivel no tiene degeneramiento, entonces la corrección de primer orden a la energía se evalúa usando el método de la teoría de perturbaciones, caso no degenerado, es decir:

$$E_1^{(1)} = \langle \psi_{100}^{(0)} | \widehat{H}' | \psi_{100}^{(0)} \rangle \quad (1.148)$$

$$= \langle 100 | \widehat{H}' | 100 \rangle \quad (1.149)$$

$$= \int \psi_{100}^* e \mathcal{E} z \psi_{100} d\mathbf{r} \quad (1.150)$$

$$= e \mathcal{E} \int |\psi_{100}|^2 z d\mathbf{r} \quad (1.151)$$

$$E_1^{(1)} = 0. \quad (1.152)$$

Este resultado se obtiene al tenerse en cuenta que el argumento de la integral es impar. Esto último es cierto ya que las funciones de onda tienen igual paridad ($l = l' = 0$) y ya que z es una función impar. De esta manera, la energía del estado fundamental corregida hasta primer orden es:

$$E_1 = E_1^{(0)} = -\frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 = -13,6 \text{ eV } Z^2, \quad (1.153)$$

con lo cual el efecto del campo eléctrico no es observable a primer orden en el nivel de energía fundamental.

En ausencia de campo eléctrico, el primer nivel de energía excitado $E_2^{(0)}$ tiene degeneración $g = 4$. Con $n = 2$, el número cuántico de momento angular toma los valores $l = 0, 1$. Para $l = 0$ el número cuántico de proyección del momento angular en la dirección del eje z toma el valor $m = 0$, mientras que para $l = 1$ se tiene que $m = 0, -1, 1$. Por lo tanto, existen 4 estados cuánticos que tienen asociado el mismo valor de energía $E_2^{(0)}$. Estos estados se escriben como:

$$\begin{aligned} \text{Para } l = 0 &\longrightarrow m = 0 &\longrightarrow |2, 0, 0\rangle \\ \text{Para } l = 1 &\longrightarrow \begin{cases} m = -1 &\longrightarrow |2, 1, -1\rangle \\ m = &\longrightarrow |2, 1, 0\rangle \\ m = 1 &\longrightarrow |2, 1, 1\rangle \end{cases} \end{aligned}$$

El valor de este nivel de energía es:

$$E_2^{(0)} = \frac{E_1^{(0)}}{2^2} = \frac{1}{4} E_1^{(0)} = -3,4 \text{ eV } Z^2. \quad (1.154)$$

El objetivo a continuación es determinar cual es el efecto que tiene la perturbación sobre el primer nivel de energía excitado. Para determinar este efecto, se calcula la corrección de primer orden a este nivel de energía ($E_2^{(1)}$), mediante el uso de la ecuación (1.133), es decir:

$$(\mathbb{H}' - E_2^{(1)})\alpha = \mathbf{0}, \quad (1.155)$$

cuya forma explícita, para este caso, es:

$$\begin{pmatrix} H'_{11} & H'_{12} & H'_{13} & H'_{14} \\ H'_{21} & H'_{22} & H'_{23} & H'_{24} \\ H'_{31} & H'_{32} & H'_{33} & H'_{34} \\ H'_{41} & H'_{42} & H'_{43} & H'_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \\ \alpha_4 \end{pmatrix} = E_2^{(1)} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \\ \alpha_4 \end{pmatrix}, \quad (1.156)$$

donde los elementos matriciales de \mathbb{H}' están dados por

$$H'_{ij} = \langle 2l'm' | \hat{H}' | 2lm \rangle. \quad (1.157)$$

La matriz de perturbación \mathbb{H}' es:

$$e\mathcal{E} \begin{pmatrix} \langle 200 | \hat{z} | 200 \rangle & \langle 200 | \hat{z} | 210 \rangle & \langle 200 | \hat{z} | 211 \rangle & \langle 200 | \hat{z} | 21-1 \rangle \\ \langle 210 | \hat{z} | 200 \rangle & \langle 210 | \hat{z} | 210 \rangle & \langle 210 | \hat{z} | 211 \rangle & \langle 210 | \hat{z} | 21-1 \rangle \\ \langle 211 | \hat{z} | 200 \rangle & \langle 211 | \hat{z} | 210 \rangle & \langle 211 | \hat{z} | 211 \rangle & \langle 211 | \hat{z} | 21-1 \rangle \\ \langle 21-1 | \hat{z} | 200 \rangle & \langle 21-1 | \hat{z} | 210 \rangle & \langle 21-1 | \hat{z} | 211 \rangle & \langle 21-1 | \hat{z} | 21-1 \rangle \end{pmatrix}.$$

Cada elemento matricial es una integral. Para simplificar la evaluación de algunas de ellas, se hace uso de los criterios expresados en (1.147). Al hacer esto, la matriz \mathbb{H}' se reduce a:

$$\mathbb{H}' = e\mathcal{E} \begin{pmatrix} 0 & \langle 200 | \hat{z} | 210 \rangle & 0 & 0 \\ \langle 210 | \hat{z} | 200 \rangle & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (1.158)$$

es decir, para conocerla en su totalidad solamente hace falta evaluar los elementos matriciales $\langle 200 | \hat{z} | 210 \rangle$ y $\langle 210 | \hat{z} | 200 \rangle$. Pero ya que $m' = m = 0$, entonces $e^{im\phi} = 1$. Este hecho implica que ψ_{210} y ψ_{200} son reales y en consecuencia $\psi_{210} = (\psi_{210})^*$ y $\psi_{200} = (\psi_{200})^*$, con lo cual:

$$\langle 210 | \hat{z} | 200 \rangle = \langle 200 | \hat{z} | 210 \rangle^* = \langle 200 | \hat{z} | 210 \rangle, \quad (1.159)$$

es decir, solo se requiere evaluar un elemento matricial para conocer totalmente a la matriz de perturbación. El elemento matricial $\langle 210 | \hat{z} | 200 \rangle$ corresponde a la integral:

$$\langle 210 | \hat{z} | 200 \rangle = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{210}^* z \psi_{200} r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi. \quad (1.160)$$

Teniendo en cuenta que $z = r \cos \theta$ y dado que las funciones de onda ψ_{210} y ψ_{200} están dadas por:

$$\psi_{210}^* = R_{21} Y_1^0 = \sqrt{\frac{1}{32\pi}} \left(\frac{1}{a}\right)^{3/2} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \cos \theta,$$

$$\psi_{200} = R_{20} Y_0^0 = \sqrt{\frac{1}{32\pi}} \left(\frac{1}{a}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{2a}},$$

en donde $a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{mZe^2}$ es el radio de Bohr, entonces el elemento matricial (1.160) se convierte en:

$$\begin{aligned} \langle 210 | \hat{z} | 200 \rangle &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{1}{32\pi} \left(\frac{1}{a}\right)^3 \frac{r}{a} r \cos \theta \cos \theta \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{a}} r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi \\ &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{1}{32\pi} \left(\frac{1}{a}\right)^3 \frac{r^4}{a} \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{a}} \cos^2 \theta \sin \theta dr d\theta d\phi \\ &= \frac{1}{32\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^\infty \left(\frac{r}{a}\right)^4 \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{a}} dr \\ &= \frac{1}{32\pi} 2\pi \left(-\frac{1}{3}\right) \left(\cos^3 \theta \Big|_0^\pi\right) \int_0^\infty \left(\frac{r}{a}\right)^4 \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{a}} dr. \end{aligned}$$

Con el cambio de variable $u = \frac{r}{a}$; $dr = a du$, se tiene:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \left(\frac{r}{a}\right)^4 \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{a}} dr &= a \int_0^\infty u^4 (2 - u) e^{-u} du \\ &= a \left[\int_0^\infty 2u^4 e^{-u} du - \int_0^\infty u^5 e^{-u} du \right] \\ &= a [2(-24) - (-120)] = a(120 - 48) = 72a. \end{aligned}$$

Por lo anterior, el elemento matricial se escribe como:

$$\begin{aligned} \langle 210 | \hat{z} | 200 \rangle &= \frac{1}{24} \cdot 72a \\ &= 3a, \end{aligned} \tag{1.161}$$

y así, la matriz de perturbación toma la forma:

$$\mathbb{H}' = \begin{pmatrix} 0 & 3ae\mathcal{E} & 0 & 0 \\ 3ae\mathcal{E} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.162)$$

Una vez conocida la matriz \mathbb{H}' , la ecuación secular se escribe como:

$$\begin{aligned} \det(\mathbb{H}' - E_2^{(1)}\mathbf{1}) &= \begin{vmatrix} -E_2^{(1)} & 3ae\mathcal{E} & 0 & 0 \\ 3ae\mathcal{E} & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{vmatrix} \\ &= (E_2^{(1)})^2 \left[(E_2^{(1)})^2 - 9a^2e^2\mathcal{E}^2 \right] = 0, \end{aligned}$$

la cual corresponde a un polinomio de grado 4 en $E_2^{(1)}$. Las 4 raíces de esta ecuación se obtienen a partir de $(E_2^{(1)})^2 = 0$ y $(E_2^{(1)})^2 = (3ae\mathcal{E})^2$. Las raíces son en consecuencia $E_{2,1}^{(1)} = 0$, $E_{2,2}^{(1)} = 0$, $E_{2,3}^{(1)} = 3ae\mathcal{E}$ y $E_{2,4}^{(1)} = -3ae\mathcal{E}$. Por lo anterior, el primer nivel de energía excitado corregido hasta primer orden queda escrito como:

$$\begin{aligned} E_{2,0} &= E_{2,1} = E_2^{(0)}, \\ E_{2,3} &= E_2^{(0)} + 3ae\mathcal{E}, \\ E_{2,4} &= E_2^{(0)} - 3ae\mathcal{E}, \end{aligned}$$

es decir, ahora se tienen tres valores diferentes de energía. Este hecho implica, que por efecto de la perturbación, el primer nivel de energía excitado se ha desdoblado en tres. A este desdoblamiento, que se observa experimentalmente en los niveles de energía de Bohr, se le conoce como *efecto Stark*. En la figura 1.5, se ilustra el efecto Stark para el primer nivel de energía excitado.

Cabe destacar que el levantamiento de la degeneración del primer nivel de energía excitado no fue total. Es decir, por efecto de la perturbación hubo un levantamiento parcial de la degeneración en el sentido de que ahora, en el sistema perturbado, se tienen cuatro estados cuánticos asociados con estos tres niveles de energía. De estos tres niveles de energía, el nivel $E_{2,0} = E_{2,1} = E_2^{(0)}$ es el que es doblemente degenerado.

Una vez que se han determinado las correcciones de primer orden a la energía, se procede a determinar los estados correctos de orden cero asociados. Tal como se indicó en la subsección anterior, un estado correcto de orden cero es una combinación lineal de los $g = 4$ estados degenerados. Por lo tanto, para este caso, cada uno de los cuatro estados correctos

$$\begin{array}{ccc}
 & & E_{2,3} = E_2^{(0)} + 3ae\mathcal{E} \\
 & & \\
 E_2^{(0)} & & E_{2,0} = E_{2,1} = E_2^{(0)} \\
 & & \\
 \lambda = 0 & \lambda = 1 & E_{2,4} = E_2^{(0)} - 3ae\mathcal{E}
 \end{array}$$

FIGURA 1.5. Ilustración del efecto Stark para el primer nivel de energía excitado de un átomo hidrogenoide. El nivel de energía $E_2^{(0)}$ se desdobra en tres niveles debido al campo eléctrico.

se construyen a través de una superposición de la forma:

$$|\psi_2^{(0)}\rangle = \alpha_1|200\rangle + \alpha_2|210\rangle + \alpha_3|211\rangle + \alpha_4|21-1\rangle. \quad (1.163)$$

Cada uno de los cuatro estados correctos queda completamente especificado, mediante la determinación de los coeficientes de la superposición. Estos coeficientes se encuentran reemplazando en la ecuación matricial las raíces de la ecuación secular. Para las dos primeras raíces $E_{2,1}^{(1)} = E_{2,2}^{(1)} = 0$, se cumple que:

$$\begin{pmatrix} 0 & 3ae\mathcal{E} & 0 & 0 \\ 3ae\mathcal{E} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \\ \alpha_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (1.164)$$

de donde se encuentra que $3ae\mathcal{E}\alpha_1 = 0$, $3ae\mathcal{E}\alpha_2 = 0$, $0\alpha_3 = 0$, $0\alpha_4 = 0$. Entonces $\alpha_1 = 0$; $\alpha_2 = 0$, mientras que α_3 y α_4 son arbitrarios y no se pueden determinar. Por lo anterior, los estados correctos de orden cero, asociados con estas dos raíces, son desconocidos y tienen la forma:

$$|\psi_{2,1}^{(0)}\rangle = \alpha_3^1|211\rangle + \alpha_4^1|21-1\rangle, \quad (1.165)$$

$$|\psi_{2,2}^{(0)}\rangle = \alpha_3^2|211\rangle + \alpha_4^2|21-1\rangle, \quad (1.166)$$

donde los coeficientes, debido a la normalización de los estados cuánticos, satisfacen las relaciones:

$$\begin{aligned}
 |\alpha_3^1|^2 + |\alpha_4^1|^2 &= 1 \\
 |\alpha_3^2|^2 + |\alpha_4^2|^2 &= 1.
 \end{aligned} \quad (1.167)$$

Para la tercera raíz $E_{2,3}^{(1)} = 3ae\mathcal{E}$, la ecuación matricial toma la forma:

$$\begin{pmatrix} 0 & 3ae\mathcal{E} & 0 & 0 \\ 3ae\mathcal{E} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \\ \alpha_4 \end{pmatrix} = 3ae\mathcal{E} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \\ \alpha_4 \end{pmatrix}, \quad (1.168)$$

de donde se encuentran las siguientes relaciones: $3ae\mathcal{E}\alpha_1 = 3ae\mathcal{E}\alpha_2$, $3ae\mathcal{E}\alpha_3 = 0$ y $3ae\mathcal{E}\alpha_4 = 0$. Por consiguiente, para este caso se tiene que $\alpha_1 = \alpha_2$, $\alpha_3 = 0$ y $\alpha_4 = 0$. De esta manera, el estado correcto asociado con la tercera raíz es:

$$|\psi_{2,3}^{(0)}\rangle = \alpha_1^3 |200\rangle + \alpha_2^3 |210\rangle, \quad (1.169)$$

donde, debido a la condición de normalización, los coeficientes de la superposición satisfacen la relación $|\alpha_1^3|^2 + |\alpha_2^3|^2 = 1$ y puesto que $\alpha_1^3 = \alpha_2^3$, entonces $2|\alpha_1^3|^2 = 1$, de donde $\alpha_1^3 = \alpha_2^3 = \frac{1}{\sqrt{2}}$. Por lo tanto, el tercer estado correcto de orden cero está dado por:

$$|\psi_{2,3}^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|200\rangle + |210\rangle). \quad (1.170)$$

Por último, para la cuarta raíz $E_{2,4}^{(1)} = -3ae\mathcal{E}$, el estado correcto de orden cero asociado se encuentra a partir de la ecuación matricial:

$$\begin{pmatrix} 0 & -3ae\mathcal{E} & 0 & 0 \\ -3ae\mathcal{E} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \\ \alpha_4 \end{pmatrix} = -3ae\mathcal{E} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \\ \alpha_4 \end{pmatrix} \quad (1.171)$$

de donde se encuentran las siguientes relaciones: $3ae\mathcal{E}\alpha_1 = -3ae\mathcal{E}\alpha_2$, $-3ae\mathcal{E}\alpha_3 = 0$ y $-3ae\mathcal{E}\alpha_4 = 0$. A partir de estas relaciones se cumple que $\alpha_1 = -\alpha_2$, $\alpha_3 = 0$ y $\alpha_4 = 0$. Por lo anterior, el estado correcto de orden cero asociado con la cuarta raíz tiene la forma:

$$|\psi_{2,4}^{(0)}\rangle = \alpha_1^4 |200\rangle + \alpha_2^4 |210\rangle, \quad (1.172)$$

donde los coeficientes de la superposición satisfacen la condición de normalización dada por $|\alpha_1^4|^2 + |\alpha_2^4|^2 = 1$. Teniendo en cuenta que $\alpha_1^4 = -\alpha_2^4$, entonces $2|\alpha_1^4|^2 = 1$, de donde se tiene que $\alpha_1^4 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ y $\alpha_2^4 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$. Así, el cuarto estado correcto de orden cero es

$$|\psi_{2,4}^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|200\rangle - |210\rangle). \quad (1.173)$$

Si la perturbación estuviera apagada en el sistema (es decir no hubiera campo eléctrico), el primer nivel de energía excitado $E_2^{(0)}$ tendría asociado cuatro estados cuánticos degenerados, dados por los estados correctos de orden cero (1.165), (1.166), (1.170) y (1.173). Lo anterior significa, que cuando el sistema está perturbado, estos cuatro estados degenerados son el punto de partida para implementar el método de la teoría de perturbaciones y así se poder determinar las correcciones a primer orden a la energía del primer nivel excitado. \square

1.3.7. Estructura fina del átomo hidrogenoide.

Los niveles de energía de Bohr del átomo hidrogenoide están dados por (C.3):

$$E_n^{(0)} = \frac{m_e c^2}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \right)^2 \frac{Z^2}{n^2}.$$

Si se llama a la constante $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} = \alpha_E = \frac{1}{137,03599976(50)} \cong 7,297352533(27) \times 10^{-3}$ entonces estos niveles quedan escritos como:

$$E_n^{(0)} = \alpha_E^2 \frac{m_e c^2}{2} \frac{Z^2}{n^2}. \quad (1.174)$$

A la constante α_E , cuyo valor es adimensional, se le denomina constante de estructura fina. Su significado físico es muy importante, puesto que ella representa la intensidad de la interacción electromagnética y por tal motivo es una constante fundamental de la física.

Experimentalmente, a través de espectroscopía de alta resolución, se observa que los niveles de energía de Bohr para átomos libres presentan varios tipos de desdoblamientos. Lo anterior quiere decir, que en el espectro de energías cada una de las líneas corresponde realmente a un conjunto de líneas ligeramente separadas entre si por diferencias de energías menores a diezmilésimas de electron-voltio. Estos desdoblamientos de los niveles de energía de Bohr pueden ser explicados teniendo en cuenta que al interior del átomo están presentes ciertas perturbaciones que están presentes en el sistema de una forma natural. En la tabla 1.1 se indican algunos de los desdoblamientos observados en los átomos hidrogenoides, indicando en cada caso el origen físico y el orden de magnitud de cada uno de ellos. Estos desdoblamientos pueden ser predichos por la mecánica cuántica, a través del uso de la teoría de perturbaciones a primer orden.

En esta sección se estudia el desdoblamiento de estructura fina, el cual se origina a través de dos tipos de perturbaciones: (i) la interacción entre el momento dipolar magnético de espín con el campo magnético producido por el protón en su movimiento relativo respecto al electrón (interacción espín electrónico con orbita nuclear); (ii) la corrección relativista a la energía cinética del electrón, la cual se obtiene al considerar el primer término de la expansión para la expresión relativista de la energía cinética del electrón.

Antes de realizar lo anterior, es conveniente mencionar que el electrón es un fermión de espín $\frac{\hbar}{2}$. En general, para una partícula de espín s , el número cuántico asociado con la proyección del espín en la dirección del eje z (m_s) toma los valores $-s \leq m_s \leq s$. Para el caso del electrón $m_s = \pm \frac{\hbar}{2}$. Son varias las evidencias experimentales que sustentan la hipótesis

ESPECTRO DE ENERGÍA	ORDEN DE MAGNITUD	ORIGEN FÍSICO
Energías de Bohr	$\sim \alpha_E^2 Z^2 m_e c^2$	Interacción de Coulomb entre la carga del electrón y la carga del núcleo.
Estructura fina	$\sim \alpha_E^4 Z^4 m_e c^2$ $= \alpha_E^2 Z^2 (\alpha_E^2 Z^2 m_e c^2)$ $\approx 10^{-5}$ Energías de Bohr	-Interacción del espín electrónico con la órbita nuclear. -Corrección relativista a la energía cinética del electrón.
Corrimiento Lamb	$\sim \alpha_E^5 Z^5 m_e c^2$ $= \alpha_E^3 Z^3 (\alpha_E^2 Z^2 m_e c^2)$ $\approx 10^{-7}$ Energías de Bohr	Cuantización del campo de Coulomb.
Estructura hiperfina	$\sim \frac{m_e}{m_p} \alpha_E^4 Z^4 m_e c^2$ $\frac{m_e}{m_p} \alpha_E^2 Z^2 (\alpha_E^2 Z^2 m_e c^2)$ $\approx 10^{-8}$ Energías de Bohr En este caso m_p representa a la masa del protón.	-Interacción del espín nuclear con la orbita electronica. -Interacción entre la carga del electrón y el momento de cuadrupolo eléctrico del núcleo.

CUADRO 1.1. Algunos desdoblamientos observados en los átomos hidrogenoides.

sobre la existencia del espín electrónico. Una de ellas es el experimento de Stern-Gerlach, el cual consiste en que un haz de átomos neutros son sometidos a un campo magnético no uniforme. El haz de átomos después de pasar por el aparato Stern- Gerlach se divide en dos, como consecuencia de los dos estados de proyección del espín. Otra evidencias experimentales son el desdoblamiento de estructura fina y el efecto Zeeman, este ultimo mostrando una división de las líneas espectrales atómicas cuando el átomo se coloca en presencia de un campo magnético externo.

Interacción de espín electrónico con orbita nuclear:

El término perturbativo \hat{H}' se lleva entonces a la ecuación (??). Si se escoge apropiadamente la base, la matriz de perturbación \mathbb{W} se simplifica. En presencia de la interacción espín-órbita, \hat{H}^0 no conmuta con $\hat{\mathbb{S}}$ ni con $\hat{\mathbb{L}}$, esto significa que $[\hat{H}^0, \hat{H}'] \neq \hat{0}$, y no se tendría una base que diagonalice la matriz de perturbación.

Sin embargo, \hat{H}'_{so} conmuta con \hat{L}^2 , \hat{L}_z y con $\hat{\mathbb{J}} \equiv \hat{\mathbb{L}} + \hat{\mathbb{S}}$. Por lo tanto, los estados propios de \hat{L}_z y \hat{S}_z no son adecuados, mientras que los estados propios de \hat{L}^2 , \hat{S}^2 , \hat{J}^2 y \hat{J}_z si lo son.

Las funciones propias del átomo hidrogenoide están escritas en la base de estados propios simultáneos de los observables \hat{H}^0 , \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}^2 y \hat{S}_z . Este estado propio se denota de la forma $|n, l, s, m_l, m_s\rangle$. Al conjunto $\{|n, l, s, m_l, m_s\rangle\}$ se le denomina *base no acoplada*.

Se puede demostrar que los estados propios del átomo hidrogenoide se pueden escribir en términos de los observables \widehat{H}^0 , \widehat{L}^2 , \widehat{S}^2 , \widehat{J}^2 y \widehat{J}_z (operadores que conmutan). El estado propio se notaría entonces por $|n, l, s, j, m_j\rangle$, y al conjunto $\{|n, l, s, j, m_j\rangle\}$ se le denomina *base acoplada*, pues \widehat{L}^2 y \widehat{S}^2 están acoplados por medio de \widehat{J} . Los estados propios de la anterior base no dan cuenta de $\widehat{S} \cdot \widehat{L}$, por esto se le llama base no acoplada. Como

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

se tiene

$$\widehat{J}^2 = (\widehat{L} + \widehat{S})^2 = \widehat{L}^2 + \widehat{S}^2 + 2\widehat{S} \cdot \widehat{L}$$

de manera que con \widehat{J} aparece la perturbación

$$\widehat{S} \cdot \widehat{L} = \frac{1}{2}(\widehat{J}^2 - \widehat{L}^2 - \widehat{S}^2)$$

Recordando que los elementos matriciales A_{kl} de un operador \widehat{A} se escriben

$$A_{kl} = \langle \psi_k | \widehat{A} | \psi_l \rangle$$

y si $|\psi_k\rangle$ y $|\psi_l\rangle$ son estados propios de \widehat{A} , entonces

$$A_{kl} = \langle \psi_k | a_l | \psi_l \rangle = a_l \langle \psi_k | \psi_l \rangle = a_l \delta_{kl}$$

Luego, para nuestro problema solamente se necesita construir los elementos de la diagonal (siendo estos elementos los valores propios).

Denotando $E_{eo}^{(1)}$ a la corrección espín-órbita del valor propio de la energía, y trabajando en la base acoplada, se tiene:

$$\begin{aligned} E_{eo}^{(1)} &= \langle n'l's'j'm'_j | \widehat{H}' | nlsjm_j \rangle \\ &= \langle n'l's'j'm'_j | G(\hat{r}) \widehat{S} \cdot \widehat{L} | nlsjm_j \rangle \\ &= \langle n'l's'j'm'_j | \frac{1}{2} G(\hat{r}) (\widehat{J}^2 - \widehat{L}^2 - \widehat{S}^2) | nlsjm_j \rangle \end{aligned}$$

$G(\hat{r})$ actúa solamente sobre la parte radial de los estados, entonces se puede escribir

$$\begin{aligned} E_{eo}^{(1)} &= \langle n' | G(\hat{r}) | n \rangle \langle l's'j'm'_j | \frac{1}{2} G(\hat{r}) (\widehat{J}^2 - \widehat{L}^2 - \widehat{S}^2) | l'sjm_j \rangle \\ &= \langle n' | G(\hat{r}) | n \rangle \frac{1}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \hbar^2 \langle l's'j'm'_j | l'sjm_j \rangle \\ &= \langle n' | G(\hat{r}) | n \rangle \frac{1}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \hbar^2 \delta_{l'l} \delta_{s's} \delta_{j'j} \delta_{m'_j m_j} \\ E_{eo}^{(1)} &= \frac{Ze^2}{16\pi\epsilon_0} \frac{\hbar^2}{m_e^2 c^2} \langle n' | \frac{1}{r^3} | n \rangle [j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}] \end{aligned}$$

donde

$$\langle n' | \frac{1}{r^3} | n \rangle = \int R_{n'l}^*(r) \frac{1}{r^3} R_{nl}(r) r^2 dr \equiv \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$$

Las integrales de la forma $\left\langle \frac{1}{r^n} \right\rangle$ se resuelven por el método de la matriz generatriz (*Quantum Mechanics* de Pauling-Wilson) o el método de funciones hipergeométricas (*Handbook of mathematical functions with formulas, graphs and mathematical tables*, Abramowitz and Stegun):

$$\begin{aligned} \langle n' | \frac{1}{r} | n \rangle &= \frac{Z}{n^2 a} \\ \langle n' | \frac{1}{r^2} | n \rangle &= \frac{Z^2}{n^3 (l + \frac{1}{2}) a^2} \\ \langle n' | \frac{1}{r^3} | n \rangle &= \frac{Z^3}{n^3 (l + 1) (l + \frac{1}{2}) a^3} \end{aligned}$$

con

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$$

de manera que

$$\begin{aligned} E_{eo}^{(1)} &= \frac{Z e^2}{16\pi\epsilon_0} \frac{\hbar^2}{m_e^2 c^2} \frac{Z^3}{n^3 (l + 1) (l + \frac{1}{2}) a^3} [j(j + 1) - l(l + l) - \frac{3}{4}] \\ &= \frac{Z^4 e^2 \hbar^2}{16\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2} \frac{n [j(j + 1) - l(l + l) - \frac{3}{4}]}{l(l + 1) (l + \frac{1}{2})} \frac{1}{a^3 n^4} \\ E_n^{(0)} &= -\frac{m_e}{2\hbar^2} \left(\frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{n^2} \end{aligned}$$

Entonces:

$$\begin{aligned} n^2 &= -\frac{m_e}{2\hbar^2} \left(\frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{E_n^{(0)}} \\ n^4 &= \frac{m_e c^2}{4\pi\hbar^4} \left(\frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^4 \frac{1}{(E_n^{(0)})^2} \end{aligned}$$

luego,

$$\begin{aligned} a^3 n^4 &= \left(\frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \right)^3 \frac{\hbar^6}{m_e^3} \frac{m_e^2}{4\hbar^4} \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^3 \frac{1}{(E_n^{(0)})^2} \\ &= \frac{\hbar^2}{m_e} \frac{Z^4 e^2}{16\pi\epsilon_0} \frac{1}{(E_n^{(0)})^2} \end{aligned}$$

Por lo tanto

$$E_{eo}^{(1)} = \frac{(E_n^{(0)})^2}{m_e c^2} \frac{n[j(j+1) - l(l+l) - \frac{3}{4}]}{l(l+1)(l + \frac{1}{2})}$$

Pero

$$E_n^{(0)} = -\alpha_E^2 \frac{m_e c^2}{2} \frac{Z^2}{n^2}$$

$$(E_n^{(0)})^2 = \alpha_E^4 \left(\frac{m_e c^2}{2}\right)^2 \frac{Z^4}{n^4}$$

teniendo en cuenta esto

$$E_{eo}^{(1)} = \frac{\alpha_E^4 \frac{(m_e c^2)^2}{4}}{m_e c^2} \frac{Z^4}{n^4} n \frac{j(j+1) - l(l+l) - \frac{3}{4}}{l(l+1)(l + \frac{1}{2})}$$

$$= \frac{\alpha_E^2 \left(\alpha_E^2 \frac{m_e c^2}{2} \frac{Z^2}{n^2}\right)}{2n} Z^2 \frac{j(j+1) - l(l+l) - \frac{3}{4}}{l(l+1)(l + \frac{1}{2})}$$

$$= -\alpha_E^2 Z^2 \frac{E_n^{(0)}}{2n} \frac{j(j+1) - l(l+l) - \frac{3}{4}}{l(l+1)(l + \frac{1}{2})}$$

$$E_{eo}^{(1)} = -\alpha_E^2 Z^2 \frac{E_n^{(0)}}{2n^2} \frac{n[j(j+1) - l(l+l) - \frac{3}{4}]}{l(l+1)(l + \frac{1}{2})}$$

Se tiene que $\widehat{\mathbb{J}} = \widehat{\mathbb{L}} + \widehat{\mathbb{S}}$, y por las reglas de adición del momento angular $|l-s| \leq j \leq l+s$. En este caso $s = \frac{1}{2}$, luego $|l - \frac{1}{2}| \leq j \leq l + \frac{1}{2}$. Por consiguiente:

$$j = \begin{cases} |l - \frac{1}{2}| \\ l + \frac{1}{2} \end{cases}$$

☞ Para $j = l + \frac{1}{2}$

$$j(j+1) - l(l+l) - \frac{3}{4} = (l + \frac{1}{2})(l + \frac{3}{2}) - l(l+l) - \frac{3}{4} = l$$

entonces

$$E_{eo}^{(1)} = -\alpha_E^2 Z^2 \frac{E_n^{(0)}}{2n^2} \frac{n}{(l + \frac{1}{2})(l+1)}$$

☞ Para $j = l - \frac{1}{2}$

$$j(j+1) - l(l+l) - \frac{3}{4} = (l - \frac{1}{2})(l + \frac{1}{2}) - l(l+l) - \frac{3}{4} = -(l+1)$$

entonces

$$E_{eo}^{(1)} = \alpha_E^2 Z^2 \frac{E_n^{(0)}}{2n^2} \frac{n}{l(l + \frac{1}{2})}$$

□

Corrección relativista a la energía cinética del electrón

El término de la energía cinética de \hat{H}^0 para el átomo hidrogenoide es

$$\hat{T} = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{1}{2} \frac{\hat{p}_e^2}{2m_e} \quad \text{con} \quad p_e = m_e v \quad (1.175)$$

En representación de coordenadas

$$\hat{T} =: \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \quad (1.176)$$

Este término de la energía cinética es no relativista. El equivalente relativista de (1.175) es

$$T = E_{\text{mec total}} - E_{\text{reposito}}$$

o sea

$$T = \underbrace{\frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - (\frac{v}{c})^2}}}_{\text{Energía total relativista}} - \underbrace{m_0 c^2}_{\text{Energía en reposo}} = mc^2 - m_0 c^2 \quad (1.177)$$

donde

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - (\frac{v}{c})^2}}$$

El momento relativista es

$$p = mv = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - (\frac{v}{c})^2}} \quad (1.178)$$

de modo que

$$\begin{aligned} p^2 c^2 + m_0^2 c^4 &= \frac{m_0^2 v^2}{1 - (\frac{v}{c})^2} c^2 + m_0^2 c^4 \\ &= \frac{m_0^2 v^2 c^2 + m_0^2 c^4 (1 - (\frac{v}{c})^2)}{1 - (\frac{v}{c})^2} \\ &= \frac{m_0^2 v^2 c^2 + m_0^2 c^4 - m_0^2 c^2 v^2}{1 - (\frac{v}{c})^2} \\ p^2 c^2 + m_0^2 c^4 &= \frac{m_0^2 c^4}{1 - (\frac{v}{c})^2} \end{aligned} \quad (1.179)$$

De la ecuación (1.177) se tiene

$$\frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} = T + m_0 c^2$$

entonces

$$\frac{m_0^2 c^4}{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2} = (T + m_0 c^2)^2 \quad (1.180)$$

de (1.179) y (1.180):

$$(T + m_0 c^2)^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4$$

o

$$T + m_0 c^2 = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4}$$

de donde:

$$T = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4} - m_0 c^2 \quad (1.181)$$

Esta es la *energía cinética relativista*. Nótese que si $p \ll m_0 c$ entonces $T \rightarrow 0$. La expresión para T se puede escribir como

$$T = m_0 c^2 \left(\sqrt{1 + \frac{p^2}{m_0^2 c^2}} - 1 \right) = m_0 c^2 \left(\sqrt{1 + \left(\frac{p}{m_0 c}\right)^2} - 1 \right)$$

Como p es pequeño comparado con $m_0 c$ se puede hacer una expansión del término elevado a la $\frac{1}{2}$:

$$\begin{aligned} \left(1 + \left(\frac{p}{m_0 c}\right)^2\right)^{\frac{1}{2}} &= 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{p}{m_0 c}\right)^2 + \frac{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} - 1)}{2!} \left(\frac{p}{m_0 c}\right)^4 + \dots \\ &= 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{p}{m_0 c}\right)^2 + \frac{1}{8} \left(\frac{p}{m_0 c}\right)^4 + \dots \end{aligned}$$

Con esto

$$T = m_0 c^2 \left(1 + \frac{1}{2} \left(\frac{p}{m_0 c}\right)^2 + \frac{1}{8} \left(\frac{p}{m_0 c}\right)^4 + \dots - 1 \right)$$

$$T = \frac{p_0^2}{2m_0} - \underbrace{\frac{1}{8} \frac{p^4}{m_0^3 c^2}}_{\text{perturbación}} + \dots \quad (1.182)$$

El término entre corchete de (1.182) se puede considerar como una perturbación respecto al valor de la energía cinética $\frac{p_0^2}{2m_0}$. En el caso del átomo hidrogenoide $E_n^{(0)} \sim 10 \text{ eV} \leq m_e c^2 = 0,511 \text{ MeV}$.

Esto significa que sin tomar en cuenta el término perturbativo se tendría una buena descripción. Sin embargo se va a considerar para utilizar el método de teoría de perturbaciones.

Tomando (1.182) como la energía cinética en el Hamiltoniano del sistema, se tiene:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} - \frac{1}{8} \frac{\hat{p}^4}{m_e^3 c^2} + V(\hat{r}) = \hat{H}^0 + \hat{H}'_r$$

con

$$\hat{H}^0 = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + V(\hat{r})$$

$$\hat{H}'_r = -\frac{1}{8} \frac{\hat{p}^4}{m_e^3 c^2} = -\frac{1}{2m_e c^2} \left(\frac{\hat{p}^2}{2m_e} \right)^2$$

pero como

$$\frac{\hat{p}^2}{2m_e} = \hat{H}^0 - V(\hat{r})$$

entonces

$$\begin{aligned} \hat{H}'_r &= -\frac{1}{2m_e c^2} \left(\hat{H}^0 - V(\hat{r}) \right)^2 \\ &= -\frac{1}{2m_e c^2} \left((\hat{H}^0)^2 - \hat{H}^0 \hat{V} - \hat{V} \hat{H}^0 + \hat{V}^2 \right) \end{aligned}$$

Se puede usar para trabajar la base acoplada o la no acoplada. Por conveniencia se usará la base acoplada $\{|nlsjm_j\rangle\}$.

Se notará $E_r \equiv$ Corrección relativista a la energía. de modo que

$$\begin{aligned} E_r^{(1)} &= \langle n'l's'j'm'_j | \hat{H}'_r | nlsjm_j \rangle \\ &= -\frac{1}{2m_e c^2} \langle n'l's'j'm'_j | \left((\hat{H}^0)^2 - \hat{H}^0 \hat{V} - \hat{V} \hat{H}^0 + \hat{V}^2 \right) | nlsjm_j \rangle \end{aligned}$$

pero

$$\hat{H}^0 |nlsjm_j\rangle = E_n^{(0)} |nlsjm_j\rangle$$

$$\langle n'l's'j'm'_j | \hat{H}^0 = \langle n'l's'j'm'_j | E_n^{(0)}$$

por lo tanto

$$\begin{aligned}
 E_r^{(1)} &= -\frac{1}{2m_e c^2} \langle n'l's'j'm'_j | \left((E_n^{(0)})^2 - E_n^{(0)} \widehat{V} - \widehat{V} E_n^{(0)} + \widehat{V}^2 \right) | nlsjm_j \rangle \\
 &= -\frac{1}{2m_e c^2} \left((E_n^{(0)})^2 - E_n^{(0)} \langle n'l's'j'm'_j | \widehat{V} | nlsjm_j \rangle \right. \\
 &\quad \left. - \langle n'l's'j'm'_j | \widehat{V} | nlsjm_j \rangle E_n^{(0)} + \langle n'l's'j'm'_j | \widehat{V}^2 | nlsjm_j \rangle \right)
 \end{aligned}$$

Ahora,

$$\begin{aligned}
 \langle n'l's'j'm'_j | \widehat{V} | nlsjm_j \rangle &= \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \langle n'l's'j'm'_j | \frac{1}{\hat{r}} | nlsjm_j \rangle \\
 &= -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{n^2 a}
 \end{aligned}$$

Además

$$\begin{aligned}
 \langle n'l's'j'm'_j | \widehat{V}^2 | nlsjm_j \rangle &= \frac{Ze^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \langle n'l's'j'm'_j | \frac{1}{\hat{r}^2} | nlsjm_j \rangle \\
 &= \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{Z^2}{n^3 (l + \frac{1}{2}) a^2}
 \end{aligned}$$

con esto

$$\begin{aligned}
 E_r^{(1)} &= -\frac{1}{2m_e c^2} \left((E_n^{(0)})^2 + 2E_n^{(0)} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze}{n^2 a} \right. \\
 &\quad \left. + \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{Z^2}{(l + \frac{1}{2}) n^3 a^2} \right)
 \end{aligned}$$

con

$$\begin{aligned}
 a &= \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{2m_e e^2} \\
 n^2 &= -\frac{m_e}{2\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{E_n^{(0)}} \\
 an^2 &= -\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2E_n^{(0)}}
 \end{aligned}$$

$$a^2 n^4 = \left(\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{4(E_n^{(0)})^2}$$

multiplicando por $\frac{n}{n}$ y reemplazando $a^2 n^4$

$$\begin{aligned} E_r^{(1)} &= -\frac{1}{2m_e c^2} \left[(E_n^{(0)})^2 + 2E_n^{(0)} \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{-\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2E_n^{(0)}}} \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{\left(\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{4(E_n^{(0)})^2}} \frac{n}{l + \frac{1}{2}} \right] \\ &= -\frac{1}{2m_e c^2} \left[(E_n^{(0)})^2 - 4(E_n^{(0)})^2 + 4(E_n^{(0)})^2 \frac{n}{l + \frac{1}{2}} \right] \\ &= -\frac{(E_n^{(0)})^2}{2m_e c^2} \left(\frac{4n}{l + \frac{1}{2}} - 3 \right) \\ &= -\frac{\frac{m_e c^2}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \right)^2 \frac{Z^2}{n^2} E_n^{(0)}}{2m_e c^2} \left(\frac{4n}{l + \frac{1}{2}} - 3 \right) \\ E_r^{(1)} &= -\frac{1}{4n^2} Z^2 \alpha_E^2 E_n^{(0)} \left(\frac{4n}{l + \frac{1}{2}} - 3 \right) \end{aligned}$$

Esta es la corrección relativista de primer orden a la energía cinética.

La corrección fina, $E_F^{(1)}$ se obtiene entonces como la suma de las correcciones $E_{eo}^{(1)}$ y $E_r^{(1)}$. Por lo tanto para $j = \frac{1}{2}$:

$$\begin{aligned} E_F^{(1)} &= E_{eo}^{(1)} + E_r^{(1)} \\ &= -\alpha_E^2 Z^2 \frac{E_n^{(0)}}{2n^2} \frac{n}{(l + \frac{1}{2})(l + 1)} - \alpha_E^2 Z^2 \frac{E_n^{(0)}}{4n^2} \left(3 - \frac{4n}{l + \frac{1}{2}} \right) \\ &= -\alpha_E^2 Z^2 \frac{E_n^{(0)}}{4n^2} \left(\frac{2n}{(l + \frac{1}{2})(l + 1)} + 3 - \frac{4n}{l + \frac{1}{2}} \right) \\ &= -\alpha_E^2 Z^2 \frac{E_n^{(0)}}{4n^2} \left(3 - \frac{4n}{l + 1} \right) \end{aligned}$$

como $j = l + \frac{1}{2}$

$$E_F^{(1)} = -\alpha_E^2 Z^2 \frac{E_n^{(0)}}{4n^2} \left(3 - \frac{4n}{j + \frac{1}{2}} \right)$$

Para $j = l - \frac{1}{2}$

$$\begin{aligned} E_F^{(1)} &= -\alpha_E^2 Z^2 \frac{E_n^{(0)}}{2n^2} \frac{n}{l(l + \frac{1}{2})} - \alpha_E^2 Z^2 \frac{E_n^{(0)}}{4n^2} \left(3 - \frac{4n}{l + \frac{1}{2}} \right) \\ &= -\alpha_E^2 Z^2 \frac{E_n^{(0)}}{4n^2} \left(3 - \frac{4n}{l + \frac{1}{2}} - \frac{2n}{l(l + \frac{1}{2})} \right) \\ &= -\alpha_E^2 Z^2 \frac{E_n^{(0)}}{4n^2} \left(3 - \frac{4n}{l} \right) \end{aligned}$$

como $j = \frac{1}{2}$, $l = j + \frac{1}{2}$, entonces:

$$E_F^{(1)} = -\alpha_E^2 Z^2 \frac{E_n^{(0)}}{4n^2} \left(3 - \frac{4n}{j + \frac{1}{2}} \right) \quad (1.183)$$

Es decir, la corrección fina de primer orden es igual para los dos valores de j . la expresión (1.183) da la corrección de primer orden a los niveles de energía de Bohr. Se rotularán los niveles, ya corregidos, con el índice nj así:

$$\begin{aligned} E_{nj} &= E_n^{(0)} - \alpha_E^2 Z^2 \frac{E_n^{(0)}}{4n^2} \left(3 - \frac{4n}{j + \frac{1}{2}} \right) \\ &= E_n^{(0)} \left[1 + \frac{\alpha_E^2 Z^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right] \\ &= -\frac{Z^2 13,6 eV}{n^2} \left[1 + \frac{\alpha_E^2 Z^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right] \end{aligned}$$

Por ejemplo para el átomo de hidrógeno, $Z = 1$, con $n = 1$, $l = 0$, $j = \frac{1}{2}$, se tiene:

$$\begin{aligned} E_{1\frac{1}{2}} &= -13,6 eV \left[1 + \alpha_E^2 \frac{1}{\frac{1}{2} + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right] \\ &= -13,6 eV \left(1 + \frac{\alpha_E^2}{4} \right) \end{aligned}$$

$$= E_1^{(0)} + \Delta E$$

donde

$$\begin{aligned} \Delta E &= -\frac{13,6 \text{ eV}}{4} \alpha_E^2 = -3,4 \text{ eV} \alpha_E^2 \\ &= -1,81 \times 10^{-4} \text{ eV} \ll E_1^{(0)} = -13,6 \text{ eV} \end{aligned}$$

Para $n = 2$, $l = 0, 1$. Para $l = 0$, $j = \frac{1}{2}$. Con $l = 1$, $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$. Entonces, se tienen los niveles de energía $E_{2\frac{1}{2}}$ y $E_{2\frac{3}{2}}$

$$\begin{aligned} E_{2\frac{1}{2}} &= -\frac{13,6 \text{ eV}}{4} \left[1 + \frac{\alpha_E^2}{4} \left(\frac{2}{1} - \frac{3}{4} \right) \right] = -3,4 \text{ eV} \left(1 + \frac{5\alpha_E^2}{16} \right) \\ E_{2\frac{3}{2}} &= -\frac{13,6 \text{ eV}}{4} \left[1 + \frac{\alpha_E^2}{4} \left(\frac{2}{2} - \frac{3}{4} \right) \right] = -3,4 \text{ eV} \left(1 + \frac{\alpha_E^2}{16} \right) \end{aligned}$$

Nótese que los tres ΔE anteriores son muy pequeños en comparación con $E_n^{(0)}$. Para detectar estas correcciones se necesita espectroscopía de alta resolución.

Para $n = 3$, $j = 0, 1, 2$. Con $l = 0$ se tiene un valor de $j = \frac{1}{2}$. Para $l = 1$, $|1 - \frac{1}{2}| \leq j \leq 1 + \frac{1}{2}$, osea $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$. Con $l = 2$, $\frac{3}{2} \leq j \leq \frac{5}{2}$, luego $j = \frac{5}{2}, \frac{3}{2}$.

O sea que para $n = 1$ hay un ΔE ; con $n = 2$ hay un ΔE para $l = 0$ y $l = 1$ y otro para $l = 1$; con $n = 3$ hay un ΔE para $l = 0$ y $l = 1$, dos para $l = 1$ y $l = 2$ y otro para $l = 2$ con $j = \frac{5}{2}$. Estos desdoblamientos se representan gráficamente en la figura 1.6. \square

EJERCICIOS 1.2.

1. Sea una partícula de masa m sometida a un potencial cúbico infinito tridimensional dado por:

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0, & \text{si } 0 < x < a, 0 < y < a, 0 < z < a \\ \infty, & \text{en caso contrario} \end{cases}$$

- a) Encuéntrese los estados propios y los valores propios de energía para este sistema.
- b) Si ahora se introduce una perturbación constante dada por

$$\hat{H}' = \begin{cases} V_0, & \text{si } 0 < x < a/2, 0 < y < a/2 \\ 0, & \text{en caso contrario} \end{cases}$$

Encuéntrese a primer orden en teoría de perturbaciones, la energía del primer estado excitado.

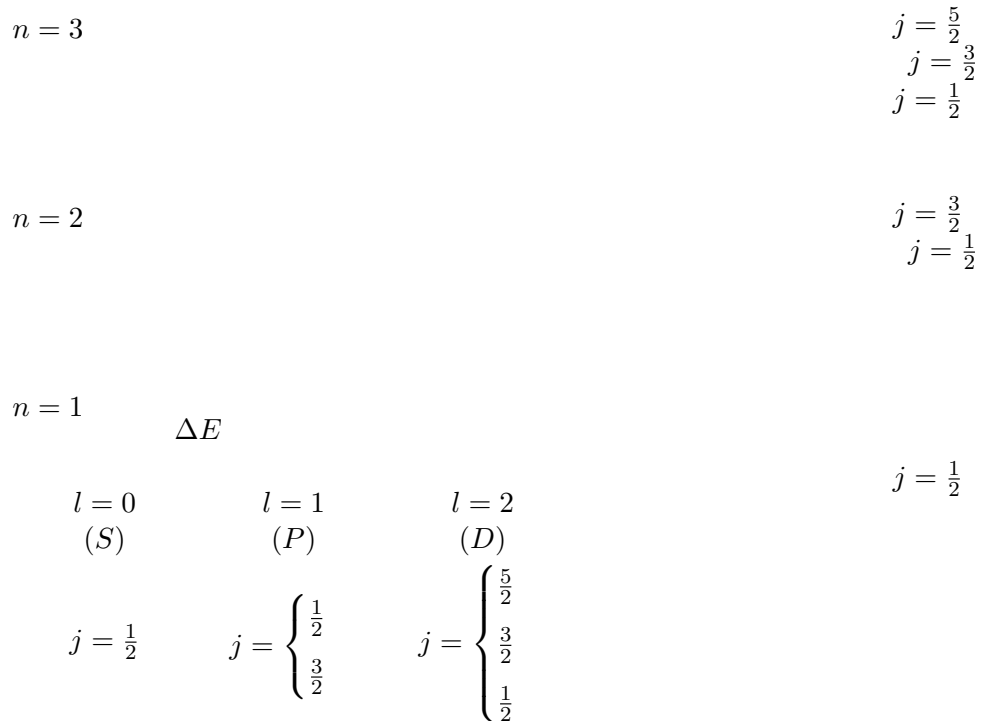


FIGURA 1.6. Diagrama de energías para la estructura fina del átomo de hidrógeno.

- c) Encuéntrese los estados apropiados para este problema.
2. Sea una partícula de masa m en un potencial armónico isótropo tridimensional. Calcúlese en primer orden de perturbaciones la energía del primer estado excitado cuando actúa un potencial perturbativo de la forma:

a)

$$v(r) = Ar^2 = A(x^2 + y^2 + z^2)$$

b)

$$V(r) = Bxy$$

En cada caso encuéntrese los estados apropiados correspondientes.

3. Cuando un átomo se coloca en un campo magnético exterior, \vec{B}_{ext} , los niveles de energía se desdoblán. Este fenómeno se conoce como efecto Zeeman. Para un átomo hidrogenoide, la perturbación es:

$$\hat{H}'_z = (\vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S) \cdot \vec{B}_{ext}$$

donde

$$\begin{aligned}\vec{\mu}_S &= -\frac{e}{m} \vec{S} \\ \vec{\mu}_L &= -\frac{e}{2m} \vec{L}\end{aligned}$$

La naturaleza del efecto Zeeman en cuanto a su desdoblamiento depende fuertemente de la intensidad del campo magnético \vec{B}_{ext} en relación al campo magnético interior \vec{B}_{int} que produce la corrección espín-órbita.

- a) Estime la intensidad del campo magnético interior en el átomo de hidrógeno y caracterice un campo magnético exterior débil y uno fuerte.
- b) Estudie el efecto Zeeman en forma general para $\vec{B}_{ext} \gg \vec{B}_{int}$ (efecto Zeeman de campo fuerte)
- c) Para $\vec{B}_{ext} \ll \vec{B}_{int}$ (efecto Zeeman de campo débil)
- d) Para $\vec{B}_{ext} \approx \vec{B}_{int}$ (efecto Zeeman de campo intermedio)
- e) Con los resultados generales b) y c) estudie el caso $n = 2$ en cada situación, obteniendo explícitamente el desdoblamiento y realizando un diagrama de energías.

Capítulo 2

Teoría de perturbaciones dependiente del tiempo

Se usa esta teoría en situaciones físicas donde el sistema está afectado por una perturbación que depende del tiempo. Por ejemplo una onda electromagnética varía de forma armónica con el tiempo, entonces, la interacción radiación materia se puede estudiar con esta teoría. La onda electromagnética excita algunos niveles de energía del átomo. No todos los niveles se excitan con igual probabilidad, pues como se verá, esto está determinado por algunas reglas de selección. Otra situación es activar un campo eléctrico \vec{E} variable en el tiempo en una región donde hay átomos, esto ocasionará un corrimiento en los niveles, el cual cambia con el tiempo. El propósito en este capítulo es estudiar tales situaciones y la manera de medir experimentalmente los efectos de esas interacciones.

Cuando la probabilidad de encontrar un sistema físico en cierto estado varía con el tiempo, se dice que el sistema se encuentra en un estado no estacionario. Hay dos formas distintas de hacer que esto ocurra:

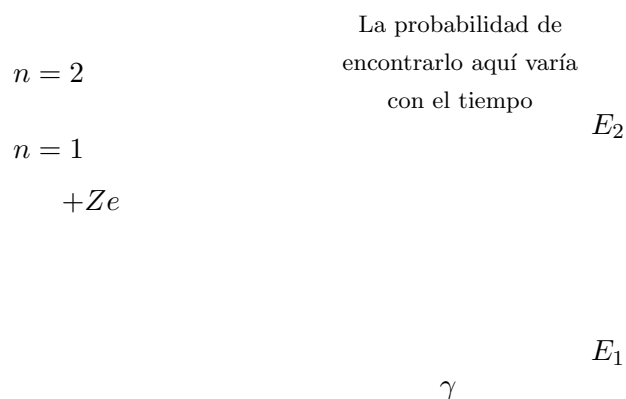


FIGURA 2.1. Interacción de un átomo con una onda electromagnética.

1. Si el sistema está bajo la influencia, desde el exterior, de una fuerza dependiente del tiempo. Esto hace que el sistema cambie su energía y pase de un estado a otro. Por ejemplo, el electrón de la figura 2.1 se encuentra en el estado correspondiente a $n = 1$ cuando incide una onda electromagnética que lo puede hacer “saltar” al nivel 2.

$$E_0, \vec{p}_1$$

Centro de fuerza

$$m$$

$$E_0, \vec{p}_2$$

FIGURA 2.2. Interacción de una partícula con un centro de fuerza.

2. Si el sistema se encuentra en un estado degenerado, aún si se aplica una perturbación constante en el tiempo de forma tal que no cambie la energía del sistema, este puede pasar a otro estado asociado al mismo valor de energía. Por ejemplo en una colisión, cambia la dirección de la partícula, como en la figura 2.2 donde una partícula de masa m con energía E_0 , y momento \vec{p}_1 pasa cerca a un centro de fuerza desviándose de su trayectoria de modo que ahora tiene el mismo valor de energía E_0 pero momento \vec{p}_2 .

Entre el estado asociado a \vec{p}_1 y el asociado a \vec{p}_2 hay mas estados intermedios asociados a diferentes \vec{p} pero con el mismo valor E_0 . Entonces \vec{p} está cambiando con el tiempo y por lo tanto también la probabilidad de encontrar el sistema en determinado estado.

En cualquiera de los dos casos anteriores el Hamiltoniano depende del tiempo, y se puede escribir como:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}^0 + \hat{H}^I(t) \quad (2.1)$$

Si $\hat{H}^I \ll \hat{H}^0$ se puede aplicar teoría de perturbaciones. Con el Hamiltoniano (2.1), se usa la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para describir la dinámica del sistema:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle \quad (2.2)$$

La ecuación (2.2) en general no tiene solución analítica exacta. Por lo tanto se aplica teoría de perturbaciones suponiendo que se conoce la solución exacta del problema sin perturbar, es decir se conocen los valores y estados propios de \widehat{H}^0 , o sea, las correcciones de orden cero. Nótese que los estados propios de \widehat{H}^0 dependen del tiempo, esto significa que el problema que se supone resuelto es

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi^{(0)}(t)\rangle = \widehat{H}^0 |\psi^{(0)}(t)\rangle \quad (2.3)$$

o sea

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi^{(0)}(t)\rangle = E^{(0)} |\psi^{(0)}(t)\rangle \quad (2.4)$$

Los estados $|\psi^{(0)}(t)\rangle$ estarán dados por

$$|\psi_n^{(0)}(t)\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} \quad (2.5)$$

y satisfacen

$$\widehat{H}^0 |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (2.6)$$

O sea, el conjunto $\{|\psi_n^{(0)}\rangle\}$ es completo y ortonormal. Forma la base de estados propios del espacio de Hilbert asociado a \widehat{H}^0 .

Multiplicando a (2.6) por el número $e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t}$:

$$\widehat{H}^0 |\psi_n^{(0)}\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t}$$

o sea

$$\widehat{H}^0 |\psi_n^{(0)}(t)\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}(t)\rangle$$

Luego, el conjunto $\{|\psi_n^{(0)}(t)\rangle\}$ es completo y ortonormal. Los elementos de esta base son simplemente los $|\psi_n^{(0)}\rangle$ afectados por un factor de fase.

Esta base debe satisfacer la relación de ortonormalidad, en efecto:

$$\begin{aligned} \langle \psi_m^{(0)}(t) | \psi_n^{(0)}(t) \rangle &= \langle \psi_m^{(0)}(t) | e^{\frac{i}{\hbar} E_m^{(0)} t} e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} | \psi_n^{(0)} \rangle \\ &= e^{\frac{i}{\hbar} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) t} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle \\ &= e^{\frac{i}{\hbar} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) t} \delta_{mn} \end{aligned}$$

Se hace la suposición de que la solución de (2.2) tiene la forma

$$|\psi(t)\rangle = |\psi^{(0)}(t)\rangle + |\psi^I(t)\rangle \quad (2.7)$$

Reemplazando (2.1) y (2.7) en (2.2):

$$i\hbar \frac{d}{dt} \left(|\psi^{(0)}(t)\rangle + |\psi^I(t)\rangle \right) = (\widehat{H}^0 + \widehat{H}^I(t)) (|\psi^{(0)}(t)\rangle + |\psi^I(t)\rangle)$$

o sea

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi^{(0)}(t)\rangle + i\hbar \frac{d}{dt} |\psi^I(t)\rangle = \widehat{H}^0 |\psi^{(0)}(t)\rangle + \widehat{H}^0 |\psi^I(t)\rangle + \widehat{H}^I(t) \underbrace{(|\psi^{(0)}(t)\rangle + |\psi^I(t)\rangle)}_{|\psi(t)\rangle}$$

como

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi^{(0)}(t)\rangle = \widehat{H}^0 |\psi^{(0)}(t)\rangle$$

entonces

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi^I(t)\rangle = \widehat{H}^0 |\psi^I(t)\rangle + \widehat{H}^I(t) |\psi(t)\rangle \quad (2.8)$$

Es decir:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi^I(t)\rangle - \widehat{H}^0 |\psi^I(t)\rangle = \widehat{H}^I(t) |\psi(t)\rangle \quad (2.9)$$

El estado arbitrario $|\psi^I(t)\rangle$ se puede expresar como superposición de elementos de la base $\{|\psi_n^{(0)}(t)\rangle\}$

$$|\psi^I(t)\rangle = \sum_n b_n(t) |\psi_n^{(0)}(t)\rangle = \sum_n b_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (2.10)$$

donde los coeficientes $b_n(t)$ son funciones del tiempo y en general son números complejos.

Reemplazando (2.10) en (2.9)

$$i\hbar \frac{d}{dt} \left(\sum_n b_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} |\psi_n^{(0)}\rangle \right) - \widehat{H}^0 \left(\sum_n b_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} |\psi_n^{(0)}\rangle \right) = \widehat{H}^I(t) |\psi(t)\rangle \quad (2.11)$$

Aplicando la regla de derivación de productos

$$i\hbar \sum_n \frac{db_n(t)}{dt} e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} |\psi_n^{(0)}\rangle + i\hbar \sum_n b_n(t) \frac{d}{dt} e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} |\psi_n^{(0)}\rangle$$

$$-\sum_n b_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} \widehat{H}^0 |\psi_n^{(0)}\rangle = \widehat{H}^I(t) |\psi(t)\rangle$$

Aplicando la ecuación (2.4):

$$i\hbar \sum_n \dot{b}_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} |\psi_n^{(0)}\rangle = \widehat{H}^I(t) |\psi(t)\rangle \quad (2.12)$$

Premultiplicando (2.12) por $\langle \psi_m^{(0)} |$

$$i\hbar \sum_n \dot{b}_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = \langle \psi_m^{(0)} | \widehat{H}^I(t) | \psi(t) \rangle$$

$$i\hbar \sum_n \dot{b}_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} \delta_{mn} = \langle \psi_m^{(0)} | \widehat{H}^I(t) | \psi(t) \rangle$$

$$i\hbar \dot{b}_m(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_m^{(0)} t} = \langle \psi_m^{(0)} | \widehat{H}^I(t) | \psi(t) \rangle$$

$$i\hbar \dot{b}_m(t) = e^{\frac{i}{\hbar} E_m^{(0)} t} \langle \psi_m^{(0)} | \widehat{H}^I(t) | \psi(t) \rangle \quad (2.13)$$

La ecuación (2.13) dice como varía en el tiempo la amplitud de probabilidad de encontrar la partícula en el estado $|\psi_m^{(0)}\rangle$ cuando se encuentra en el estado $|\psi(t)\rangle$. Por ahora el estado $|\psi(t)\rangle$ es desconocido.

Para encontrar una expresión que sea de utilidad, se recurre a la teoría de perturbaciones explícitamente. Para concretar esto, se escribe

$$\widehat{H}^I(t) = \lambda \widehat{H}'(t) \quad \text{con } 0 \ll \lambda \ll 1 \quad (2.14)$$

se acepta que $|\psi^I(t)\rangle$, o sea, la solución de (2.2) se puede expandir como:

$$|\psi^I(t)\rangle = \lambda |\psi^{(1)}(t)\rangle + \lambda^2 |\psi^{(2)}(t)\rangle + \dots \quad (2.15)$$

reemplazando (2.7), (2.14) y (2.15) en (2.9), y asumiendo además, por conveniencia, que el sistema se encuentra en su a -ésimo estado estacionario:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \left[\lambda |\psi_a^{(1)}(t)\rangle + \lambda^2 |\psi_a^{(2)}(t)\rangle + \dots \right] - \widehat{H}^0 \left[\lambda |\psi_a^{(1)}(t)\rangle + \lambda^2 |\psi_a^{(2)}(t)\rangle + \dots \right] = \lambda \widehat{H}'(t) |\psi_a(t)\rangle$$

$$= \lambda \widehat{H}'(t) \left[|\psi_a^{(0)}(t)\rangle + |\psi_a^I(t)\rangle \right]$$

$$= \lambda \widehat{H}'(t) \left[|\psi_a^{(0)}(t)\rangle + \lambda |\psi^{(1)}(t)\rangle + \lambda^2 |\psi^{(2)}(t)\rangle + \dots \right]$$

Entonces:

$$\begin{aligned} \lambda \left[i\hbar \frac{d}{dt} |\psi_a^{(1)}(t)\rangle - \hat{H}^0 |\psi_a^{(1)}(t)\rangle \right] + \lambda^2 \left[i\hbar \frac{d}{dt} |\psi_a^{(2)}(t)\rangle - \hat{H}^0 |\psi_a^{(2)}(t)\rangle \right] + \dots \\ = \lambda \hat{H}'(t) |\psi_a^{(0)}(t)\rangle + \lambda^2 \hat{H}'(t) |\psi_a^{(1)}(t)\rangle + \dots \end{aligned}$$

Al igualar coeficientes de las diferentes potencias de λ . Se encuentran expresiones para las correcciones a diferente orden.

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi_a^{(1)}(t)\rangle - \hat{H}^0 |\psi_a^{(1)}(t)\rangle = \hat{H}' |\psi_a^{(0)}(t)\rangle \quad (2.16a)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi_a^{(2)}(t)\rangle - \hat{H}^0 |\psi_a^{(2)}(t)\rangle = \hat{H}' |\psi_a^{(1)}(t)\rangle \quad (2.16b)$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots$$

El estado arbitrario $|\psi_a^{(1)}(t)\rangle$ se puede escribir como

$$|\psi_a^{(1)}(t)\rangle = \sum_n C_n(t) |\psi_n^{(0)}(t)\rangle \quad (2.17)$$

Reemplazando (2.17) en (2.16) se obtiene:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \left(\sum_n C_n(t) |\psi_n^{(0)}(t)\rangle \right) - \hat{H} \left(\sum_n C_n(t) |\psi_n^{(0)}(t)\rangle \right) = \hat{H}'(t) |\psi_a^{(0)}(t)\rangle$$

luego

$$i\hbar \sum_n \frac{dC_n(t)}{dt} |\psi_n^{(0)}(t)\rangle + i\hbar \sum_n C_n(t) \frac{d}{dt} |\psi_n^{(0)}(t)\rangle - \sum_n C_n(t) \hat{H}^0 |\psi_n^{(0)}(t)\rangle = \hat{H}'(t) |\psi_a^{(0)}(t)\rangle$$

en otra forma

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_n \dot{C}(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} |\psi_n^{(0)}\rangle + \sum_n C_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle \\ - \sum_n C_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle = \hat{H}'(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_a^{(0)} t} |\psi_a^{(0)}\rangle \end{aligned}$$

de donde:

$$i\hbar \sum_n \dot{C}(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} |\psi_n^{(0)}\rangle = \hat{H}'(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_a^{(0)} t} |\psi_a^{(0)}\rangle \quad (2.18)$$

Premultiplicando (2.18) por $\langle \psi_b^{(0)}(t) | = \langle \psi_b^{(0)} | e^{\frac{i}{\hbar} E_b^{(0)} t}$:

$$i\hbar \sum_n \dot{C}_n(t) e^{\frac{i}{\hbar} (E_b^{(0)} - E_n^{(0)}) t} \langle \psi_b^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = e^{\frac{i}{\hbar} (E_b^{(0)} - E_a^{(0)}) t} \langle \psi_b^{(0)} | \widehat{H}'(t) | \psi_a^{(0)} \rangle$$

Entonces

$$i\hbar \dot{C}_b(t) = \langle \psi_b^{(0)} | \widehat{H}'(t) | \psi_a^{(0)} \rangle e^{i\omega_{ba} t} \quad (2.19)$$

Con

$$\hbar\omega_{ba} = E_b^{(0)} - E_a^{(0)}$$

Esta expresión es útil pues como se conocen los estados propios $|\psi_a^{(0)}\rangle$ y $|\psi_b^{(0)}\rangle$ de \widehat{H}^0 , se integra (2.19) y se obtiene:

$$C_b(t) = C_b(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \langle \psi_b^{(0)} | \widehat{H}'(t) | \psi_a^{(0)} \rangle e^{i\omega_{ba} t} dt \quad (2.20)$$

según (2.17) $C_b(t)$ es la amplitud de probabilidad de que estando el sistema en el estado $|\psi_a^{(0)}\rangle$ en $t = t_0$ pase al estado $|\psi_b^{(0)}\rangle$ en el tiempo t por efecto de la energía recibida de parte de la perturbación. Entonces se concluye que $C_b(t_0) = 0$, por lo tanto:

$$C_b(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \langle \psi_b^{(0)} | \widehat{H}'(t) | \psi_a^{(0)} \rangle e^{i\omega_{ba} t} dt \quad (2.21)$$

Ejemplo 2.1. Sea \widehat{H}' una perturbación constante durante el tiempo dado por el intervalo $\tau - t_0$. Con $t_0 = 0$ y $t = \tau$, ver figura 2.3.

$$\widehat{H}'(t) = \begin{cases} \widehat{H}_0 = \text{cte} & 0 < t < \tau \\ 0 & \text{para el resto} \end{cases}$$

se perturba un sistema físico arbitrario con \widehat{H}' . Entonces

$$\begin{aligned} C_b(\tau) &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau \langle \psi_b^{(0)} | \widehat{H}_0 | \psi_a^{(0)} \rangle e^{i\omega_{ba} t} dt \\ &= -\frac{i}{\hbar} \langle \psi_b^{(0)} | \widehat{H}_0 | \psi_a^{(0)} \rangle \int_0^\tau e^{i\omega_{ba} t} dt \end{aligned}$$

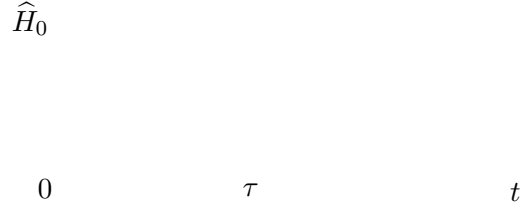


FIGURA 2.3. Perturbación constante

$$\begin{aligned}
 &= -\frac{i}{\hbar} \langle \psi_b^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_a^{(0)} \rangle \frac{e^{i\omega_{ba}t}}{i\omega_{ba}} \Big|_0^\tau \\
 &= -\frac{i}{\hbar} \langle \psi_b^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_a^{(0)} \rangle \frac{e^{i\omega_{ba}\tau} - 1}{i\omega_{ba}}
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

Pero

$$\begin{aligned}
 e^{i\omega_{ba}\tau} - 1 &= \cos \omega_{ba}\tau + i \operatorname{sen} \omega_{ba}\tau - 1 \\
 &= i \operatorname{sen} \omega_{ba}\tau - (1 - \cos \omega_{ba}\tau) \\
 &= i \operatorname{sen} \omega_{ba}\tau - 2 \operatorname{sen}^2 \left(\frac{\omega_{ba}\tau}{2} \right) \\
 &= 2i \operatorname{sen} \left(\frac{\omega_{ba}\tau}{2} \right) \cos \left(\frac{\omega_{ba}\tau}{2} \right) - \frac{2i}{i} \operatorname{sen}^2 \left(\frac{\omega_{ba}\tau}{2} \right) \\
 &= 2i \operatorname{sen} \left(\frac{\omega_{ba}\tau}{2} \right) \left[\cos \left(\frac{\omega_{ba}\tau}{2} \right) + i \operatorname{sen} \left(\frac{\omega_{ba}\tau}{2} \right) \right] \\
 &= 2i \operatorname{sen} \left(\frac{\omega_{ba}\tau}{2} \right) e^{\frac{\omega_{ba}\tau}{2}}
 \end{aligned}$$

Entonces

$$C_b(\tau) = -\frac{1}{\hbar\omega_{ba}} \int_0^\tau \langle \psi_b^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_a^{(0)} \rangle 2i \operatorname{sen} \left(\frac{\omega_{ba}\tau}{2} \right) e^{\frac{\omega_{ba}\tau}{2}} \quad \text{con } b \neq a$$

Como se sabe $C_b(\tau)$ es la amplitud de probabilidad de que estando el sistema en $|\psi_a^{(0)}\rangle$ en $t = 0$ pase al estado $|\psi_b^{(0)}\rangle$ en el tiempo τ por efecto de \widehat{H}_0 . Entonces la correspondiente probabilidad es

$$P_b(\tau) = |C_b(\tau)|^2 = C_b^*(\tau)C_b(\tau)$$

$$= \frac{|\langle \psi_b^{(0)} | \widehat{H}_0 | \psi_a^{(0)} \rangle|^2}{\hbar^2} \frac{4 \operatorname{sen}^2\left(\frac{\omega_{ba}\tau}{2}\right)}{\omega_{ba}^2} \quad b \neq a$$

Definiendo

$$M_0 = \langle \psi_b^{(0)} | \widehat{H}_0 | \psi_a^{(0)} \rangle \quad \text{con } b \neq a$$

$$P_b(\tau) = \frac{|M_0|^2}{\hbar^2} \frac{4 \operatorname{sen}^2\left(\frac{\omega_{ba}\tau}{2}\right)}{\omega_{ba}^2} \quad (2.23)$$

La función es armónica, entonces en general, para los máximos y mínimos se tiene

$$\frac{\omega_{ba}\tau}{2} = \frac{n\pi}{2}$$

de donde

$$\tau = \frac{n\pi}{\omega_{ba}} = \frac{n\pi}{\frac{\Delta E}{\hbar}} = \frac{n\pi\hbar}{\Delta E}$$

esto quiere decir que entre mayor sea la excitación mayor será el tiempo τ . El comportamiento de la probabilidad en función del tiempo se muestra en la figura 2.4.

Suponga un $\tau = \frac{\pi\hbar}{\Delta E}$ durante el cual se aplica una perturbación constante, la gráfica de la izquierda corresponde a éste τ . Cuando $\tau = \frac{4\pi\hbar}{\Delta E}$ se obtiene la gráfica de la derecha para $P_b(t)$.

Si τ es muy pequeño, $\tau < \frac{\pi\hbar}{\Delta E}$, se tiene una perturbación constante con $\tau \rightarrow 0$; sin embargo esto es suficiente para afectar el sistema. En este caso

$$\operatorname{sen}\left(\frac{\omega_{ba}\tau}{2}\right) \cong \frac{\omega_{ba}\tau}{2}$$

entonces

$$\operatorname{sen}^2\left(\frac{\omega_{ba}\tau}{2}\right) \cong \frac{\omega_{ba}^2\tau^2}{4}$$

Remplazando en (2.23)

$$P_b(\tau) \cong \frac{|M_0|^2}{\hbar^2} \frac{4 \left(\frac{\omega_{ba}^2\tau^2}{4}\right)}{\omega_{ba}^2} = \frac{|M_0|^2}{\hbar^2} \tau^2$$

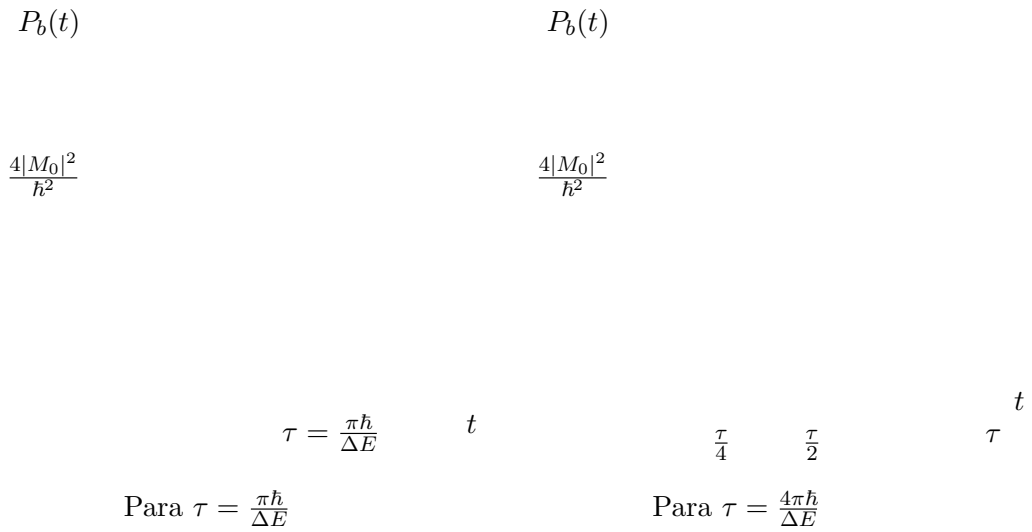


FIGURA 2.4. Comportamiento de la probabilidad en función del tiempo

La gráfica de $P_b(\tau)$ es entonces como se muestra en la figura 2.5 □

En la práctica las probabilidades no se miden, lo que se mide es una tasa de conteo, la cual corresponde a la variación de la probabilidad de transición con respecto al tiempo. Esto es

$$\text{Tasa de conteo} = \frac{dP_b(\tau)}{d\tau}$$

$$P_b(\tau)$$

$$\frac{|M_0|^2}{\hbar^2}$$

t

FIGURA 2.5. Comportamiento de la probabilidad cuando $\tau \rightarrow 0$

con esta definición

$$\frac{dP_b(\tau)}{d\tau} = \frac{|M_0|^2}{\hbar^2} \frac{4 \cdot 2 \operatorname{sen}\left(\frac{\omega_{ba}\tau}{2}\right) \cos\left(\frac{\omega_{ba}\tau}{2}\right) \frac{\omega_{ba}}{2}}{\omega_{ba}^2}$$

$$\frac{dP_b(\tau)}{d\tau} = \frac{|M_0|^2}{\hbar^2} \frac{4 \operatorname{sen}\left(\frac{\omega_{ba}\tau}{2}\right) \cos\left(\frac{\omega_{ba}\tau}{2}\right)}{\omega_{ba}}$$

Para $\tau \rightarrow 0$ se tiene

$$\operatorname{sen}\left(\frac{\omega_{ba}\tau}{2}\right) \cos\left(\frac{\omega_{ba}\tau}{2}\right) = \left(\frac{\omega_{ba}\tau}{2} + \dots\right) \left(1 + \dots\right) \cong \frac{\omega_{ba}}{2}$$

luego

$$\frac{dP_b(\tau)}{d\tau} \cong \frac{|M_0|^2}{\hbar^2} \frac{4 \frac{\omega_{ba}\tau}{2}}{\omega_{ba}\tau} = \frac{|M_0|^2}{\hbar^2} 2\tau$$

Con ayuda del siguiente ejemplo se dará una expresión más útil de la tasa de conteo.

Ejemplo 2.2. Perturbación exponencial

Considere una perturbación exponencial que comienza a actuar desde $t = -\infty$ hasta un tiempo t , dada por $\hat{H}'(t) = \hat{H}_0 e^{\epsilon t}$ con $\epsilon \rightarrow 0$ (ver figura 2.6).

$$H(t)$$

$$H'_0$$

t

FIGURA 2.6. Perturbación exponencial

Un ejemplo de este tipo de función es un circuito eléctrico que se cierra, pues la corriente no toma un valor fijo instantáneamente sino que va aumentando exponencialmente.

Se calcula la amplitud de probabilidad de transición usando la expresión general

$$C_b(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \langle \psi_b^{(0)} | \hat{H}'(t) | \psi_a^{(0)} \rangle e^{i\omega_{ba}t'} dt \quad \text{con } b \neq a$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \langle \psi_b^{(0)} | \widehat{H}_0 e^{\epsilon t'} | \psi_a^{(0)} \rangle e^{i\omega_{ba}t'} dt' \\
&= -\frac{i}{\hbar} M_0 \int_{-\infty}^t e^{(\epsilon+i\omega_{ba})t'} dt' \\
&= -\frac{i}{\hbar} M_0 \left[\frac{e^{(\epsilon+i\omega_{ba})t'}}{\epsilon+i\omega_{ba}} \Big|_{-\infty}^t \right] = -\frac{i}{\hbar} M_0 \frac{e^{(\epsilon+i\omega_{ba})t}}{\epsilon+i\omega_{ba}} \\
C_b(t) &= -\frac{M_0}{\hbar} \frac{e^{(\epsilon+i\omega_{ba})t}}{\omega_{ba}-i\epsilon}
\end{aligned}$$

Entonces la probabilidad es

$$P_b(t) = \frac{|M_0|^2}{\hbar^2} \frac{e^{2\epsilon t}}{\omega_{ba}^2 + \epsilon^2}$$

tiene un comportamiento exponencial, o es una función exponencial de t (figura 2.7). Sin embargo existe un límite para t pues si \widehat{H}' crece mucho, no tiene validez la teoría de perturbaciones.

$$P_b(t)$$

$$\frac{|M_0|^2}{(\Delta E)^2}$$

t

FIGURA 2.7. Comportamiento exponencial de la probabilidad

La tasa de conteo en este caso es

$$\begin{aligned}
\frac{dP_b(t)}{dt} &= \frac{|M_0|^2}{\hbar^2} \frac{2\epsilon e^{2\epsilon t}}{\omega_{ba}^2 + \epsilon^2} \\
&= \frac{2|\langle \psi_b^{(0)} | \widehat{H}_0 | \psi_a^{(0)} \rangle|^2 \epsilon e^{2\epsilon t}}{\hbar^2(\omega_{ba}^2 + \epsilon^2)}
\end{aligned}$$

$$= \frac{2}{\hbar^2} \left| \langle \psi_b^{(0)} | \hat{H} | \psi_a^{(0)} \rangle \right|^2 \frac{\epsilon}{\omega_{ba}^2 + \epsilon^2}$$

Para transformar esta expresión se considera la función delta de Dirac, se define por

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x') f(x') dx'$$

ó

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x') f(x') dx' = f(x) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x') dx' = f(x)$$

con

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x') dx' = 1$$

Para el caso particular $x' = 0$

$$\delta(x) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \frac{\epsilon}{x^2 + \epsilon^2}$$

también

$$\delta(x) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{x^2}{\epsilon^2}}$$

Por lo tanto para $\epsilon \rightarrow 0$

$$\frac{\epsilon}{x^2 + \epsilon^2} = \pi \delta(x)$$

Considérese la función

$$f_\epsilon(\omega) = \frac{\epsilon}{\omega_{ba}^2 + \epsilon^2} \quad \text{con } \epsilon \rightarrow 0$$

El área bajo la curva de la gráfica 2.8 es π .

Con nuestra definición de ω_{ba} :

$$f_\epsilon(\omega) = \frac{\epsilon}{\left(\frac{E_b^{(0)} - E_a^{(0)}}{\hbar} \right)^2 + \epsilon^2}$$

$$f_\epsilon(\omega)$$

$$-\epsilon \qquad \epsilon \qquad \omega$$

FIGURA 2.8. Función de distribución $f_\epsilon(\omega)$

$$\begin{aligned} &= \frac{\hbar^2 \epsilon}{\left(E_b^{(0)} - E_a^{(0)}\right)^2 + \hbar^2 \epsilon^2} \\ &= \hbar \frac{\hbar \epsilon}{\left(E_b^{(0)} - E_a^{(0)}\right)^2 + (\hbar \epsilon)^2} \end{aligned}$$

Llamando $\epsilon' = \hbar \epsilon$

$$f_\epsilon(\omega) = \hbar \frac{\epsilon'}{\left(E_b^{(0)} - E_a^{(0)}\right)^2 + (\epsilon')^2}$$

y con la definición de la función delta de Dirac

$$f_\epsilon(\omega) = \hbar \pi \delta \left(E_b^{(0)} - E_a^{(0)} \right)$$

Por lo tanto la tasa de conteo se puede expresar como

$$\begin{aligned} \frac{dP_b(t)}{dt} &= \frac{2}{\hbar^2} \left| \langle \psi_b^{(0)} | \hat{H}'(t) | \psi_a^{(0)} \rangle \right|^2 \pi \hbar \delta \left(E_b^{(0)} - E_a^{(0)} \right) \\ \frac{dP_b(t)}{dt} &= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \psi_b^{(0)} | \hat{H}'(t) | \psi_a^{(0)} \rangle \right|^2 \delta \left(E_b^{(0)} - E_a^{(0)} \right) \end{aligned}$$

Esta función es entonces una distribución y solo tiene sentido dentro de una integral. \square

Interpretación física de la tasa de conteo

En la práctica ϵ es finito, y tiene unidades de $\frac{i}{\text{tiempo}}$. Se puede interpretar como un intervalo de tiempo durante el cual la partícula se mueve mientras se hace una medición. Esto teniendo en cuenta que al usar un aparato de medición, la respuesta no es instantánea, el tiempo característico de los instrumentos de medición es aproximadamente 1 nanosegundo. ϵ está relacionado con un ω_{ba} , o sea, con un ancho de energía ΔE , de modo que

$$\Delta E = \hbar\Delta\omega \cong 6,6x10^{-5} eV$$

Entre más preciso sea el aparato más se acerca f_ϵ a la función δ .

En resumen, el tiempo finito está asociado con un tiempo de respuesta del instrumento, y la tasa de conteo dice como cambia la probabilidad de transición mientras se mide.

Ejemplo 2.3. Regla de Oro de Fermi

Sea un sistema cualquiera, el cual se ve afectado por una perturbación que ocasiona un cambio del sistema del estado a al estado b. Ese salto se conoce como evento. Los eventos pueden ser detectados por un instrumento que puede ser una cámara de ionización o un contador Geiger-Müller.

Eventos	Contador
---------	----------

FIGURA 2.9. Detección de eventos

A causa de la ocurrencia del evento proveniente de un estado final b, se ioniza el gas del contador, y se produce una avalancha de electrones que constituyen una corriente y por lo tanto un pico en un instrumento de medida. Esto no sucede instantáneamente, transcurre un tiempo finito mientras que esto ocurra. Además hay otro tiempo para la amplificación y registro de la señal. ¿Qué pasa durante este tiempo? El aparato puede ignorar otros eventos que hayan sucedido mientras todo el proceso anterior se llevaba a cabo. Durante ese intervalo están variando $P(t)$ y $\frac{dp(t)}{dt}$.

El contador no esta diseñado para “ver” un solo evento, sino un conjunto de eventos. El contador ideal observaría un solo evento proveniente de un estado final b. Mientras el

contador real observa un conjunto de eventos provenientes de estados finales b promedio, \bar{b} . En la práctica se observan eventos provenientes de muchísimas partículas o sistemas.

Se define la luminosidad como el número de partículas en un segundo por cm^2 . Por ejemplo luminosidad 10^{12} significa

$$\frac{10^{12} \text{partículas}}{cm^2} \quad \text{en un segundo}$$

En una colisión de un haz de electrones y uno de positrones ocurren 500 a 700 eventos por segundo en un área muy pequeña.

El espectro de energía aparentemente es un continuo y se dice que el aparato responde a un ancho de energía. El número de estados necesarios para que el contador responda en el ancho de energía $dE_b^{(0)}$ alrededor de la energía final $E_b^{(0)}$ está dado por

$$dN = \rho E_b^{(0)} dE_b^{(0)}$$

con

$$\rho E_b^{(0)} = \text{densidad final de estados con energía } E_b^{(0)}$$

La tasa de conteo que observa el aparato dentro del ancho \bar{b} esta dada por

$$\begin{aligned} \frac{dP_b}{dt} &= \frac{2\pi}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \left| \langle \psi_b^{(0)} | \hat{H}'(t) | \psi_a^{(0)} \rangle \right|^2 \delta(E_b^{(0)} - E_a^{(0)}) \rho(E_b^{(0)}) dE_b^{(0)} \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \psi_b^{(0)} | \hat{H}'(t) | \psi_a^{(0)} \rangle \right|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E_b^{(0)} - E_a^{(0)}) \rho(E_b^{(0)}) dE_b^{(0)} \\ \frac{dP_b}{dt} &= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \psi_b^{(0)} | \hat{H}'(t) | \psi_a^{(0)} \rangle \right|^2 \rho(E_a^{(0)}) \end{aligned}$$

Esta ecuación es la denominada regla de oro de Fermi. Dice cuales son las probabilidades permitidas. Ella es diferente de cero cuando el elemento matricial es diferente de cero, entonces la probabilidad depende del número de sistemas que se encontraban en el estado a . En general será el estado base. Esta regla impone restricciones a las transiciones; dependiendo de $\hat{H}'(t)$ y la paridad de las funciones propias, existirán transiciones prohibidas. \square

Ejemplo 2.4. Perturbación armónica (parte real) que actúa desde $t = 0$ hasta $t = \tau$

El Hamiltoniano de la perturbación está dado por

$$\hat{H}'(\vec{r}, t) = V(\vec{r}) \cos \omega t$$

$$= V(\vec{r}) \left(\frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2} \right)$$

Con esta perturbación, la amplitud de probabilidad de transición esta dada por

$$\begin{aligned} C_b(\tau) &= -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \langle \psi_b^{(0)} | \hat{H}'(\vec{r}, t) | \psi_a^{(0)} \rangle e^{i\omega_{ba}t'} dt' \\ &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau \langle \psi_b^{(0)} | V(\vec{r}) | \psi_a^{(0)} \rangle \left(\frac{e^{i\omega t'} + e^{-i\omega t'}}{2} \right) e^{i\omega_{ba}t'} dt' \\ &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau \langle \psi_b^{(0)} | V(\vec{r}) | \psi_a^{(0)} \rangle \frac{e^{i(\omega_{ba}+\omega)t'} + e^{i(\omega_{ba}-\omega)t'}}{2} dt' \\ &= -\frac{i}{2\hbar} \langle \psi_b^{(0)} | V(\vec{r}) | \psi_a^{(0)} \rangle \left[\frac{e^{i(\omega_{ba}+\omega)\tau} - 1}{i(\omega_{ba} + \omega)} + \frac{e^{i(\omega_{ba}-\omega)\tau} - 1}{i(\omega_{ba} - \omega)} \right] \end{aligned}$$

Pero

$$\begin{aligned} e^{i(\omega_{ba}+\omega)\tau} - 1 &= \cos(\omega_{ba} + \omega)\tau + i \operatorname{sen}(\omega_{ba} + \omega)\tau - 1 \\ &= i \operatorname{sen}(\omega_{ba} + \omega)\tau - 2 \operatorname{sen}^2\left(\frac{\omega_{ba}+\omega}{2}\tau\right) \\ &= i \operatorname{sen}(\omega_{ba} + \omega)\tau + 2i^2 \operatorname{sen}^2\left(\frac{\omega_{ba}+\omega}{2}\tau\right) \\ &= i \left[\operatorname{sen}\left(\frac{\omega_{ba}+\omega}{2}\tau\right) \cos\left(\frac{\omega_{ba}+\omega}{2}\tau\right) + \cos\left(\frac{\omega_{ba}+\omega}{2}\tau\right) \operatorname{sen}\left(\frac{\omega_{ba}+\omega}{2}\tau\right) \right] \\ &\quad + 2i^2 \operatorname{sen}^2\left(\frac{\omega_{ba}+\omega}{2}\tau\right) \\ &= 2i \operatorname{sen}\left(\frac{\omega_{ba}+\omega}{2}\tau\right) \left[\cos\left(\frac{\omega_{ba}+\omega}{2}\tau\right) + i \operatorname{sen}\left(\frac{\omega_{ba}+\omega}{2}\tau\right) \right] \\ &= 2i \operatorname{sen}\left(\frac{\omega_{ba}+\omega}{2}\tau\right) e^{i\left(\frac{\omega_{ba}+\omega}{2}\tau\right)} \end{aligned}$$

de manera análoga se calcula

$$e^{-i(\omega_{ba}-\omega)\tau} - 1 = 2i \operatorname{sen}\left(\frac{\omega_{ba}-\omega}{2}\tau\right) e^{i\left(\frac{\omega_{ba}-\omega}{2}\tau\right)}$$

Entonces

$$C_b(\tau) = -\frac{i}{2\hbar} \langle \psi_b^{(0)} | V(\vec{r}) | \psi_a^{(0)} \rangle \left[\frac{\text{sen} \left(\frac{\omega_{ba} + \omega}{2} \tau \right) e^{i \left(\frac{\omega_{ba} + \omega}{2} \tau \right)}}{\frac{\omega_{ba} + \omega}{2}} + \frac{\text{sen} \left(\frac{\omega_{ba} - \omega}{2} \tau \right) e^{i \left(\frac{\omega_{ba} - \omega}{2} \tau \right)}}{\frac{\omega_{ba} - \omega}{2}} \right] \quad (2.24)$$

Entonces se presentarán dos casos de resonancia: cuando $\omega = \omega_{ba}$ y cuando $\omega = -\omega_{ba}$.

Caso 1: Emisión estimulada. Cuando $\omega_{ba} = -\omega$, entonces como $\omega > 0$, se tiene $\omega_{ba} < 0$, o sea

$$\frac{E_b^{(0)} - E_a^{(0)}}{\hbar} > 0$$

esto significa

$$E_a^{(0)} > E_b^{(0)}$$

en otras palabras

$$\omega = \frac{E_a^{(0)} - E_b^{(0)}}{\hbar}$$

$$E_a^{(0)} - E_b^{(0)} = \hbar\omega$$

Esta es la condición del segundo postulado de Bohr. En este caso hay emisión de un fotón, γ (figura 2.10), de energía

$$E_\gamma = \Delta E = E_a^{(0)} - E_b^{(0)}$$

si se observa (2.24), en el primer término, cuando $\tau \rightarrow 0$

$$\frac{\text{sen} \left(\frac{\omega_{ba} + \omega}{2} \tau \right) e^{i \left(\frac{\omega_{ba} + \omega}{2} \tau \right)}}{\frac{\omega_{ba} + \omega}{2}} \rightarrow 1$$

como $\omega = -\omega_{ba}$, entonces $2\omega = \omega - \omega_{ba}$ o sea que $\omega_{ba} - \omega = -2\omega$. Por lo tanto el segundo término se puede escribir como

$$\frac{\text{sen}(-\omega\tau)}{-\omega} e^{-i\omega\tau} = -\frac{\text{sen}(-\omega\tau)}{\omega e^{i\omega\tau}} \rightarrow 0$$

cuando $t \rightarrow 0$

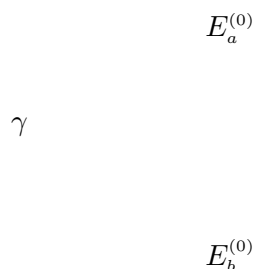


FIGURA 2.10. Emisión de un fotón

Caso 2: Absorción resonante. Cuando $\omega_{ba} = \omega > 0$ entonces

$$\omega = \frac{E_b^{(0)} - E_a^{(0)}}{\hbar} > 0$$

por lo tanto

$$E_a^{(0)} < E_b^{(0)}$$

esto significa que se absorbe un fotón, γ (figura 2.11), de energía

$$E_\gamma = \Delta E = E_b^{(0)} - E_a^{(0)} = \hbar\omega$$

Esta vez el segundo término de (2.24)

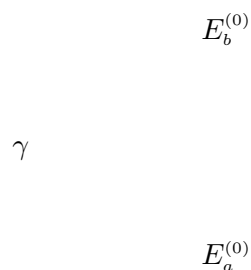


FIGURA 2.11. Emisión de un fotón

$$\frac{\operatorname{sen}\left(\frac{\omega_{ba}-\omega}{2}\tau\right)}{\frac{\omega_{ba}-\omega}{2}} e^{i\left(\frac{\omega_{ba}-\omega}{2}\tau\right)} \rightarrow 1$$

cuando $\tau \rightarrow 0$.

Como $\omega_{ba} = \omega$, entonces $2\omega = \omega_{ba} + \omega$, por consiguiente

$$\frac{\operatorname{sen}\left(\frac{\omega_{ba}-\omega}{2}\tau\right)}{\frac{\omega_{ba}-\omega}{2}} e^{i\left(\frac{\omega_{ba}-\omega}{2}\tau\right)} = \frac{\operatorname{sen}\omega\tau}{\omega e^{i\omega\tau}} \rightarrow 0$$

cuando $\tau \rightarrow 0$ □

Ejemplo 2.5. Perturbación armónica exponencial actuando desde $t_0 = \infty$ hasta $t = \tau$.

El Hamiltoniano en este caso es

$$\begin{aligned}\hat{H}'(t) &= \hat{H}^\epsilon \cos \omega t \\ &= \hat{H}_0 e^{it} \cos \omega t \\ &= \frac{\hat{H}_0}{2} [e^{it+i\omega t} + e^{it-i\omega t}]\end{aligned}$$

Con esto, la amplitud de probabilidad de transición es

$$\begin{aligned}C_b(\tau) &= -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\tau} \langle \psi_b^{(0)} | \frac{\hat{H}_0}{2} | \psi_a^{(0)} \rangle \left[e^{et'+i(\omega_{ba}+\omega)t'} + e^{et'+i(\omega_{ba}-\omega)t'} \right] dt' \\ &= -\frac{i}{\hbar} \langle \psi_b^{(0)} | \frac{\hat{H}_0}{2} | \psi_a^{(0)} \rangle \left[\frac{e^{\epsilon\tau+i(\omega_{ba}+\omega)\tau}}{\omega_{ba} + \omega - i\epsilon} + \frac{e^{\epsilon\tau+i(\omega_{ba}-\omega)\tau}}{\omega_{ba} - \omega - i\epsilon} \right]\end{aligned}$$

la tasa de conteo queda expresada como

$$\frac{dP_b(\tau)}{d\tau} = \frac{\pi}{2\hbar} \left| \langle \psi_b^{(0)} | \frac{\hat{H}_0}{2} | \psi_a^{(0)} \rangle \right|^2 \left[\delta(E_b^{(0)} - E_a^{(0)} + \hbar\omega) + \delta(E_b^{(0)} - E_a^{(0)} - \hbar\omega) \right]$$

Aquí están presentes los dos casos de resonancia

Caso 1:

$$E_b^{(0)} - E_a^{(0)} + \hbar\omega = 0$$

o

$$E_a^{(0)} - E_b^{(0)} = \hbar\omega > 0$$

entonces

$$E_a^{(0)} > E_b^{(0)}$$

y se tiene emisión estimulada.

Caso 2:

$$E_b^{(0)} - E_a^{(0)} - \hbar\omega = 0$$

o

$$E_b^{(0)} - E_a^{(0)} = \hbar\omega > 0$$

luego

$$E_b^{(0)} > E_a^{(0)}$$

y hay absorción resonante. □

Interacción de la radiación electromagnética con la materia

Se estudiará en particular con el átomo hidrogenoide. Pero antes en el apéndice E se deduce la ecuación (E.22) para el Hamiltoniano de una partícula de masa m y carga q en presencia de un campo electromagnético, así como la ecuación de movimiento (E.24), que se escribe a continuación como (2.25).

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{ie\hbar}{mc} \mathbb{A} \cdot \nabla + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbb{A}^2(\vec{r}, t) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.25)$$

Por simplicidad se considera el caso estático. Entonces se considera un campo magnético uniforme $\mathbb{B}\hat{e}_z$, haciendo la elección particular

$$\begin{aligned} \mathbb{A} &= -\frac{1}{2} \vec{r} \times \mathbb{B} \\ &= -\frac{1}{2} \left[(yB_z - zB_y) \hat{e}_x + (zB_x - xB_z) \hat{e}_y + (xB_y - yB_x) \hat{e}_z \right] \end{aligned}$$

luego

$$\mathbb{B} = \nabla \times \mathbb{A} = \left(\frac{1}{2} B_x + \frac{1}{2} B_x \right) \hat{e}_x + B_y \hat{e}_y + B_z \hat{e}_z$$

ahora se estudian los términos de (2.25)

Segundo término.

$$\begin{aligned}
 \frac{ie\hbar}{2mc}[\vec{r} \times \mathbb{B} \cdot \nabla]\psi(\vec{r}) &= -\frac{ie\hbar}{2mc}[\vec{r} \cdot \mathbb{B} \times \nabla]\psi(\vec{r}) \\
 &= \frac{e}{2mc}\mathbb{B} \cdot \vec{r} \times \frac{\hbar}{i}\nabla\psi(\vec{r}) \\
 &= \frac{e}{2mc}\mathbb{B} \cdot \mathbb{L}\psi(\vec{r}) \\
 &= \frac{e}{2mc}BL_z\psi(\vec{r})
 \end{aligned}$$

Tercer término.

$$\begin{aligned}
 \frac{e^2}{8mc^2}(\vec{r} \times \mathbb{B})^2\psi(\vec{r}) &= \frac{e^2}{8mc^2}[r^2B^2 - (\vec{r} \cdot \mathbb{B}^2)]\psi(\vec{r}) \\
 &= \frac{e^2B^2}{8mc^2}(x^2 + y^2)\psi(\vec{r})
 \end{aligned}$$

Con esto (2.25) queda

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e}{2mc}BL_z + \frac{e^2B^2}{8mc^2}(x^2 + y^2) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2.26)$$

Resulta que $\widehat{L}_z\psi(\vec{r})$ es del orden de $\hbar\psi(\vec{r})$ y $(x^2 + y^2)\psi(\vec{r})$ es proporcional a $a_0^2\psi(\vec{r})$. Entonces

$$\begin{aligned}
 \frac{\frac{e^2}{8mc^2}B^2a_0^2}{\frac{e}{2mc}B\hbar} &\cong \frac{1}{4} \frac{e^2}{\hbar c} \frac{B}{a_0^2} \\
 &\cong \frac{1}{548} \frac{B}{\frac{4,8 \times 10^{-10}}{(0,5 \times 10^{-8})^2}} \\
 &\cong \frac{B}{9 \times 10^9} \text{ gauss}
 \end{aligned}$$

Experimentalmente los campos son $B \leq 10$ gauss, entonces el término con B^2 se puede despreciar, con esto (2.25) queda

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{ie\hbar}{mc}\mathbb{A}(\vec{r}, t) \cdot \nabla \right) \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(\vec{r}, t)$$

Aquí se utilizó el hecho que la amplitud de la onda electromagnética es muy grande en comparación con a_0 , por lo tanto en esa pequeña región se puede aproximar a \mathbb{B} a un campo uniforme. Esto justifica, físicamente, la eliminación del término que contiene a \mathbb{A}^2 en (2.25).

Con la eliminación del término que contiene $\widehat{\mathbb{A}}_2$, la ecuación (E.22) se puede escribir como

$$\widehat{H} = \frac{1}{2m} \left(\widehat{\mathbf{p}}^2 + \frac{2e}{c} \widehat{\mathbb{A}} \cdot \widehat{\mathbf{p}} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \quad (2.27)$$

Entonces se tiene un Hamiltoniano de la forma

$$\widehat{H} = \widehat{H}^0 + \widehat{H}'(t) \quad (2.28)$$

con

$$\widehat{H}^0 = \frac{\widehat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \quad (2.29)$$

$$\widehat{H}'(t) = \frac{e}{mc} \widehat{\mathbb{A}}(\mathbf{r}, t) \cdot \widehat{\mathbf{p}} \quad (2.30)$$

El potencial vectorial está dado por:

$$\begin{aligned} \widehat{\mathbb{A}}(\mathbf{r}, t) &= \widehat{\mathbb{A}}_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} + \widehat{\mathbb{A}}_0^* e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \\ &= \widehat{\mathbb{A}}_0 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{-\omega t} + \widehat{\mathbb{A}}_0^* e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega t} \\ &= \widehat{\mathbb{A}}_0(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} \widehat{\mathbb{A}}_0^*(\mathbf{r}) e^{i\omega t} \end{aligned} \quad (2.31)$$

Reemplazando (2.31) en (2.30)

$$\widehat{H}'(t) = \frac{e}{mc} \left[\widehat{\mathbb{A}}_0(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} + \widehat{\mathbb{A}}_0^*(\mathbf{r}) e^{i\omega t} \right] \cdot \widehat{\mathbf{p}} \quad (2.32)$$

Con esto la amplitud de probabilidad de transición es

$$C_b(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \langle \psi_b^{(0)} | \widehat{H}'(t) | \psi_a^{(0)} \rangle e^{i\omega_{ba}t'} dt'$$

con

$$\omega_{ba} = \frac{E_b^{(0)} - E_a^{(0)}}{\hbar}$$

Si la perturbación actúa desde t_0 hasta $t = \tau$

$$C_b(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau \langle \psi_b^{(0)} | \frac{e}{mc} \left(\widehat{\mathbb{A}}_0(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} + \widehat{\mathbb{A}}_0^*(\mathbf{r}) e^{i\omega t} \right) \cdot \widehat{\mathbf{p}} | \psi_a^{(0)} \rangle e^{i\omega_{ba}t'} dt'$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{i}{\hbar} \frac{e}{mc} \langle \psi_b^{(0)} | \widehat{\mathbf{A}}_0(\mathbf{r}) | \psi_a^{(0)} \rangle \int_0^\tau e^{i(\omega_{ba}-\omega)t'} dt' - \frac{i}{\hbar} \frac{e}{mc} \langle \psi_b^{(0)} | \widehat{\mathbf{A}}_0^*(\mathbf{r}) | \psi_a^{(0)} \rangle \int_0^\tau e^{i(\omega_{ba}+\omega)t'} dt' \\
&= -\frac{i}{\hbar} \frac{e}{mc} \langle \psi_b^{(0)} | \widehat{\mathbf{A}}_0(\mathbf{r}) \cdot \widehat{\mathbf{p}} | \psi_a^{(0)} \rangle \frac{e^{i(\omega_{ba}-\omega)\tau} - 1}{i(\omega_{ba}-\omega)} - \frac{i}{\hbar} \frac{e}{mc} \langle \psi_b^{(0)} | \widehat{\mathbf{A}}_0^*(\mathbf{r}) \cdot \widehat{\mathbf{p}} | \psi_a^{(0)} \rangle \frac{e^{i(\omega_{ba}+\omega)\tau} - 1}{i(\omega_{ba}+\omega)}
\end{aligned}$$

Entonces:

$$\begin{aligned}
C_b(\tau) &= -\frac{i}{\hbar} \frac{e}{mc} \langle \psi_b^{(0)} | \widehat{\mathbf{A}}_0(\mathbf{r}) \cdot \widehat{\mathbf{p}} | \psi_a^{(0)} \rangle \tau \frac{\text{sen}\left(\frac{\omega_{ba}-\omega}{2}\tau\right)}{\left(\frac{\omega_{ba}-\omega}{2}\tau\right)} e^{i\left(\frac{\omega_{ba}-\omega}{2}\tau\right)} \\
&\quad - \frac{i}{\hbar} \frac{e}{mc} \langle \psi_b^{(0)} | \widehat{\mathbf{A}}_0^*(\mathbf{r}) \cdot \widehat{\mathbf{p}} | \psi_a^{(0)} \rangle \tau \frac{\text{sen}\left(\frac{\omega_{ba}+\omega}{2}\tau\right)}{\left(\frac{\omega_{ba}+\omega}{2}\tau\right)} e^{i\left(\frac{\omega_{ba}+\omega}{2}\tau\right)} \quad (2.33)
\end{aligned}$$

En esta expresión están presentes los dos casos de resonancia

1. $\omega_{ba} = -\omega$ emisión estimulada.
2. $\omega_{ba} = \omega$ absorción resonante

$$E_a^{(0)}$$

$$E_b^{(0)}$$

FIGURA 2.12. Emisión de un fotón de energía $\Delta E = E_a^{(0)} - E_b^{(0)} = \hbar\omega$.

Caso a. Cuando $\frac{E_b^{(0)} - E_a^{(0)}}{\hbar} = -\omega < 0$, entonces $E_a^{(0)} > E_b^{(0)}$.

Se emite un fotón γ de energía $\Delta E = E_a^{(0)} - E_b^{(0)} = \hbar\omega$ (figura 2.12). Como se vio, el primer término de (2.33) tiende a cero, y el segundo a 1 cuando $\tau \rightarrow 0$. Entonces

$$C_b(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \frac{e}{mc} \langle \psi_b^{(0)} | \widehat{\mathbf{A}}_0^*(\mathbf{r}) \cdot \widehat{\mathbf{p}} | \psi_a^{(0)} \rangle \tau$$

Por lo tanto

$$P_b(\tau) = |C_b(\tau)|^2 = \frac{e^2}{\hbar^2 m^2 c^2} \left| \langle \psi_b^{(0)} | \widehat{\mathbf{A}}_0^*(\mathbf{r}) \cdot \widehat{\mathbf{p}} | \psi_a^{(0)} \rangle \right|^2 \tau^2 \quad (2.34)$$

Caso b. Cuando $\frac{E_b^{(0)} - E_a^{(0)}}{\hbar} = \omega > 0$, entonces $E_b^{(0)} > E_a^{(0)}$.

$$E_b^{(0)}$$

$$E_a^{(0)}$$

FIGURA 2.13. Absorción de un fotón de energía $\Delta E = E_b^{(0)} - E_a^{(0)} = \hbar\omega$.

Es absorbido un fotón γ de energía $\Delta E = E_b^{(0)} - E_a^{(0)} = \hbar\omega$ (figura 2.13). La amplitud de probabilidad de esta transición es, para $\tau \rightarrow 0$:

$$C_b(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \frac{e}{mc} \langle \psi_b^{(0)} | \hat{\mathbf{A}}_0^*(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{p}} | \psi_a^{(0)} \rangle \tau$$

y la correspondiente probabilidad es

$$P_b(\tau) = \frac{e^2}{\hbar^2 m^2 c^2} \left| \langle \psi_b^{(0)} | \hat{\mathbf{A}}_0^*(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{p}} | \psi_a^{(0)} \rangle \right|^2 \tau^2 \quad (2.35)$$

Las probabilidades de transición se pueden escribir en términos de la aproximación de dipolo eléctrico, esto es válido en los dos casos.

Para el caso de emisión estimulada, en la expresión para $P_b(\tau)$ aparece el elemento matricial como un producto $\hat{\mathbf{A}}^*(\mathbf{r}) = \hat{\mathbf{A}}_0^* e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. Teniendo en cuenta que las funciones propias de \hat{H}_0 contienen la función radial $R_{nl}(r)$ cuya función de distribución tiene la forma mostrada en la figura 2.14.

Se pueden despreciar las amplitudes de probabilidad para $r \neq a_0$ y considerar $r \approx a_0$. Este valor de r es pequeño, por lo tanto se puede hacer una expansión en serie de Taylor alrededor de r :

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{A}}^*(\mathbf{r}) &= \hat{\mathbf{A}}_0^* e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\ &= \hat{\mathbf{A}}_0^* \left(1 - i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + \frac{1}{2!}(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})^2 + \dots \right) \\ &\cong \hat{\mathbf{A}}_0^* \end{aligned}$$

$$|R_{nl}(r)|^2$$

a_0

r

FIGURA 2.14. Distribución de probabilidad de $R_{nl}(r)$.

Esto significa que para distancias muy pequeñas se considera \hat{A} como constante. La amplitud de la onda electromagnética es casi constante en esa pequeña región. Esta es la aproximación de dipolo eléctrico.

Considérese ahora, un operador \hat{z} asociado a la coordenada z . Entonces $[\hat{H}, \hat{z}] \neq 0$. Se puede calcular la representación matricial de ese operador así:

$$\begin{aligned} \langle \psi_b^{(0)} | [\hat{H}^0, \hat{z}] | \psi_a^{(0)} \rangle &= \langle \psi_b^{(0)} | \hat{H}^0 \hat{z} | \psi_a^{(0)} \rangle - \langle \psi_b^{(0)} | \hat{z} \hat{H}^0 | \psi_a^{(0)} \rangle \\ &= \langle \psi_b^{(0)} | E_b^{(0)} \hat{z} | \psi_a^{(0)} \rangle - \langle \psi_b^{(0)} | \hat{z} E_a^{(0)} | \psi_a^{(0)} \rangle \\ &= (E_b^{(0)} - E_a^{(0)}) \langle \psi_b^{(0)} | \hat{z} | \psi_a^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (2.36)$$

Pero

$$\begin{aligned} [\hat{H}^0, \hat{z}] &= \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{\hat{r}}, \hat{z} \right] \\ &= \left[\frac{\hat{p}^2}{2m}, \hat{z} \right] - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{\hat{r}}, \hat{z} \right] \\ &= \left[\frac{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2}{2m}, \hat{z} \right] \\ &= \left[\frac{\hat{p}_z \hat{p}_z}{2m}, \hat{z} \right] \\ &= \frac{1}{2m} (\hat{p}_z [\hat{p}_z, z] + [\hat{p}_z, z] \hat{p}_z) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2m} (-i\hbar \hat{1} \hat{p}_z - i\hbar \hat{1} \hat{p}_z) \\
&= \frac{i\hbar}{m} \hat{p}_z
\end{aligned}$$

Entonces

$$\langle \psi_b^{(0)} | [\hat{H}^0, \hat{z}] | \psi_a^{(0)} \rangle = -\frac{i\hbar}{m} \langle \psi_b^{(0)} | \hat{p}_z | \psi_a^{(0)} \rangle \quad (2.37)$$

Comparando (2.37) con (2.36) se obtiene:

$$(E_b^{(0)} - E_a^{(0)}) \langle \psi_b^{(0)} | \hat{z} | \psi_a^{(0)} \rangle = -\frac{i\hbar}{m} \langle \psi_b^{(0)} | \hat{p}_z | \psi_a^{(0)} \rangle$$

En general

$$(E_b^{(0)} - E_a^{(0)}) \langle \psi_b^{(0)} | \hat{i} | \psi_a^{(0)} \rangle = -\frac{i\hbar}{m} \langle \psi_b^{(0)} | \hat{p}_i | \psi_a^{(0)} \rangle \quad i = x, y, z$$

entonces

$$(E_b^{(0)} - E_a^{(0)}) \langle \psi_b^{(0)} | \hat{x}_{ux} + \hat{y}_{uz} + \hat{z}_{uz} | \psi_a^{(0)} \rangle = -\frac{i\hbar}{m} \langle \psi_b^{(0)} | \hat{p}_x + \hat{p}_y + \hat{p}_z | \psi_a^{(0)} \rangle$$

o sea

$$(E_b^{(0)} - E_a^{(0)}) \langle \psi_b^{(0)} | \mathbf{r} | \psi_a^{(0)} \rangle = -\frac{i\hbar}{m} \langle \psi_b^{(0)} | \hat{\mathbf{p}} | \psi_a^{(0)} \rangle \quad (2.38)$$

Con la aproximación de dipolo, la ecuación (2.34) se escribe:

$$\begin{aligned}
P_b(\tau) &= \frac{e^2}{\hbar^2 m^2 c^2} \left| \langle \psi_b^{(0)} | \hat{\mathbf{A}}_0^* \cdot \hat{\mathbf{p}} | \psi_a^{(0)} \rangle \right|^2 \tau^2 \\
&= \frac{e^2}{\hbar^2 m^2 c^2} \left| \hat{\mathbf{A}}_0^* \cdot \langle \psi_b^{(0)} | \hat{\mathbf{p}} | \psi_a^{(0)} \rangle \right|^2 \tau^2
\end{aligned} \quad (2.39)$$

reemplazando (2.38) en (2.39)

$$\begin{aligned}
P_b(\tau) &= \frac{e^2}{\hbar^2 m^2 c^2} \left| \hat{\mathbf{A}}_0^* \cdot \frac{im}{\hbar} (E_b^{(0)} - E_a^{(0)}) \langle \psi_b^{(0)} | \mathbf{r} | \psi_a^{(0)} \rangle \right|^2 \tau^2 \\
&= \frac{e^2}{\hbar^2 m^2 c^2} \frac{m^2}{\hbar^2} (E_b^{(0)} - E_a^{(0)})^2 \left| \hat{\mathbf{A}}_0^* \cdot \langle \psi_b^{(0)} | \mathbf{r} | \psi_a^{(0)} \rangle \right|^2 \tau^2 \\
&= \frac{e^2}{\hbar^4 c^2} (E_b^{(0)} - E_a^{(0)})^2 \left| \hat{\mathbf{A}}_0^* \cdot \langle \psi_b^{(0)} | e\mathbf{r} | \psi_a^{(0)} \rangle \right|^2 \tau^2
\end{aligned} \quad (2.40)$$

Con $\hat{e}\mathbf{r} =$ momento de dipolo eléctrico.

Para saber cuales transiciones son posibles y cuales son prohibidas, dentro de esta aproximación, existen algunas reglas de selección.

Reglas para el número cuántico m_l : Para deducir esta regla se parte del elemento matricial:

$$\begin{aligned} \langle \psi_b^{(0)} | [\hat{L}_z, \hat{p}_z] | \psi_a^{(0)} \rangle &= \langle \psi_b^{(0)} | \hat{L}_z \hat{p}_z | \psi_a^{(0)} \rangle - \langle \psi_b^{(0)} | \hat{p}_z \hat{L}_z | \psi_a^{(0)} \rangle \\ &= \langle \psi_b^{(0)} | \hbar m_{lb} \hat{p}_z | \psi_a^{(0)} \rangle - \langle \psi_b^{(0)} | \hat{p}_z \hbar m_{la} | \psi_a^{(0)} \rangle \\ &= (\hbar m_{lb} - \hbar m_{la}) \langle \psi_b^{(0)} | \hat{p}_z | \psi_a^{(0)} \rangle \end{aligned}$$

Entonces como $[\hat{L}_z, \hat{p}_z] = \hat{0}$, se tiene:

$$\langle n' l' m'_l | [\hat{L}_z, \hat{p}_z] | n l m_l \rangle = \hbar(m - m'_l) \langle n' l' m'_l | \hat{p}_z | n l m_l \rangle = 0$$

Para $m_l = m'_l$ se cumple lo anterior. Pero si $m_l \neq m'_l$, se tiene:

$$\langle \psi_b^{(0)} | \hat{p}_z | \psi_a^{(0)} \rangle = 0$$

Ahora, definiendo el operador $\hat{p}_+ = \hat{p}_x + i\hat{p}_y$:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_z, \hat{p}_+] &= [\hat{L}_z, \hat{p}_x] + i[\hat{L}_z, \hat{p}_y] \\ &= i\hbar\hat{p}_y + i(-i\hbar\hat{p}_x) = \hbar\hat{p}_x + i\hbar\hat{p}_y \\ &= \hbar(\hat{p}_x + i\hat{p}_y) = \hbar\hat{p}_+ \end{aligned}$$

Entonces

$$\begin{aligned} \langle \psi_b^{(0)} | [\hat{L}_z, \hat{p}_+] | \psi_a^{(0)} \rangle &= \langle n' l' m'_l | [\hat{L}_z, \hat{p}_+] | n l m_l \rangle \\ &= \langle n' l' m'_l | \hat{L}_z \hat{p}_+ | n l m_l \rangle - \langle n' l' m'_l | \hat{p}_+ \hat{L}_z | n l m_l \rangle \\ &= \hbar(m'_l - m_l) \langle n' l' m'_l | \hat{p}_+ | n l m_l \rangle \end{aligned} \quad (2.41)$$

Por otro lado

$$\langle \psi_b^{(0)} | [\hat{L}_z, \hat{p}_+] | \psi_a^{(0)} \rangle = \hbar \langle \psi_b^{(0)} | \hat{p}_+ | \psi_a^{(0)} \rangle \quad (2.42)$$

Luego, al comparar (2.41) y (2.42):

$$\hbar(m'_l - m_l) \langle n' l' m'_l | \hat{p}_+ | n l m_l \rangle = \hbar \langle n' l' m'_l | \hat{p}_+ | n l m_l \rangle$$

luego:

$$m'_l - m_l = 1$$

de donde

$$\Delta m_l = 1$$

Si se define $\hat{p}_- = \hat{p}_x - i\hat{p}_y$, con un cálculo similar al anterior se llega a:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_z, \hat{p}_-] &= [\hat{L}_z, \hat{p}_x] - i[\hat{L}_z, \hat{p}_y] = i\hbar\hat{p}_y - i(-i\hbar\hat{p}_x) \\ &= i\hbar\hat{p}_y - \hbar\hat{p}_x = -\hbar(\hat{p}_x - i\hat{p}_y) = -\hbar\hat{p}_- \end{aligned}$$

Por tanto

$$\begin{aligned} \langle \psi_b^{(0)} | [\hat{L}_z, \hat{p}_-] | \psi_a^{(0)} \rangle &= \langle \psi_b^{(0)} | \hat{L}_z \hat{p}_- | \psi_a^{(0)} \rangle - \langle \psi_b^{(0)} | \hat{p}_- \hat{L}_z | \psi_a^{(0)} \rangle \\ &= \hbar(m'_l - m_l) \langle \psi_b^{(0)} | \hat{p}_- | \psi_a^{(0)} \rangle \\ &= -\hbar \langle \psi_b^{(0)} | \hat{p}_- | \psi_a^{(0)} \rangle \end{aligned}$$

Entonces

$$m'_l - m_l = -1$$

de donde

$$\Delta m_l = -1$$

En resumen, respecto al número cuántico, la probabilidad de transición $P_b(\tau)$ es diferente de cero si

$$\Delta m_l = 0, \pm 1$$

Esta es la regla de selección para el número m_l .

Regla de selección para el número cuántico l :

La expresión para $P_b(\tau)$ dada en (2.40) se puede escribir como

$$P_b(\tau) = \frac{e^2 (E_b^{(0)} - E_a^{(0)})^2}{\hbar^4 c^2} \left| \hat{\mathbb{A}}_{0x}^* \langle \psi_b^{(0)} | \hat{x} | \psi_a^{(0)} \rangle + \hat{\mathbb{A}}_{0y}^* \langle \psi_b^{(0)} | \hat{y} | \psi_a^{(0)} \rangle + \hat{\mathbb{A}}_{0z}^* \langle \psi_b^{(0)} | \hat{z} | \psi_a^{(0)} \rangle \right|^2 \tau^2$$

Por tanto la probabilidad $P_b(\tau)$ está supeditada a los elementos matriciales $\langle \psi_b^{(0)} | \hat{i} | \psi_a^{(0)} \rangle$ con $i = x, y, z$.

Se calculará uno de estos elementos:

$$\begin{aligned} \langle \psi_b^{(0)} | \hat{z} | \psi_a^{(0)} \rangle &= \langle n' l' m'_l | \hat{z} | n l m_l \rangle \\ &= \int_0^\infty dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \Phi_{m'_l}^*(\phi) \Theta_{l'm'_l}^*(\theta) R_{n'l'}^*(r) r \cos \theta \\ &\quad \cdot R_{nl}(r) \Theta_{lm_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\phi) r^2 \sin^2 \theta \end{aligned}$$

La integral sobre θ es:

$$I = \int_0^\pi P_{l'}^{m'_l}(\cos \theta) \cos \theta P_l^{m_l}(\cos \theta) \sin \theta d\theta \quad (2.43)$$

Teniendo en cuenta que los polinomios asociados de Legendre satisfacen

$$\int_0^\pi P_{l'}^{m'_l}(\cos \theta) P_l^{m_l}(\cos \theta) \sin \theta d\theta = \delta_{ll'} \frac{2(l+m_l)!}{(2l+1)(l-m_l)!}$$

y haciendo uso de la identidad:

$$\cos \theta P_l^{m_l} = \frac{l+|m_l|}{2l+1} P_{l-1}^{m_l} + \frac{l-|m_l|+1}{2l+1} P_{l+1}^{m_l}$$

Reemplazando en (2.43)

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\pi P_{l'}^{m'_l} \frac{l+|m_l|}{2l+1} P_{l-1}^{m_l} \sin \theta d\theta + \int_0^\pi P_{l'}^{m'_l} \frac{l-|m_l|}{2l+1} P_{l+1}^{m_l} \sin \theta d\theta \\ &= \frac{l+|m_l|}{2l+1} \underbrace{\int_0^\pi P_{l'}^{m'_l} P_{l-1}^{m_l} \sin \theta d\theta}_{\propto \delta_{l'(l-1)}} + \frac{l-|m_l|}{2l+1} \underbrace{\int_0^\pi P_{l'}^{m'_l} P_{l+1}^{m_l} \sin \theta d\theta}_{\propto \delta_{l'(l+1)}} \end{aligned}$$

Luego $I \neq 0$ si $l' = l - 1$ o $l' = l + 1$. Luego, las transiciones posibles son aquellas que satisfacen

$$\Delta l = l' - l = \pm 1 \quad (2.44)$$

Considerando otro de los elementos matriciales

$$\langle \psi_b^{(0)} | \hat{x} | \psi_a^{(0)} \rangle = \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \Phi_{m_l}^*(\phi) \Theta_{l'm_l}^*(\theta) R_{n'l'}^*(r) r \sin \theta \cos \phi$$

$$R_{nl}(r) \Theta_{lm_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\phi)$$

la integral sobre θ es

$$I_1 = \int_0^\pi P_{l'}^{m_l'}(\cos \theta) \sin \theta P_l^{m_l}(\cos \theta) \sin \theta d\theta \quad (2.45)$$

Teniendo en cuenta que:

$$\sin \theta P_l^{m_l-1} = \frac{P_{l+1}^{m_l} - P_{l-1}^{m_l}}{2l+1}$$

entonces

$$I_1 = \int_0^\pi P_{l'}^{m_l'} \frac{P_{l+1}^{m_l} - P_{l-1}^{m_l}}{2l+1} \sin \theta d\theta$$

$$= \frac{1}{2l+1} \underbrace{\int_0^\pi P_{l'}^{m_l'} P_{l+1}^{m_l} \sin \theta d\theta}_{\propto \delta_{l',l+1}} - \frac{1}{2l+1} \underbrace{\int_0^\pi P_{l'}^{m_l'} P_{l-1}^{m_l} \sin \theta d\theta}_{\propto \delta_{l',l-1}}$$

Luego

$$I_1 \neq 0 \quad \text{si} \quad \begin{cases} l' = l+1 \\ l' = l-1 \end{cases}$$

Las transiciones posibles son aquellas en las que

$$\Delta l = l' - l = \pm 1$$

Considerando el último de los elementos matriciales

$$\langle \psi_b^{(0)} | \hat{y} | \psi_a^{(0)} \rangle = \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \Phi_{m_l}^*(\phi) \Theta_{l'm_l}^*(\theta) R_{n'l'}^*(r) r \sin \theta \sin \phi$$

$$R_{nl}(r) \Theta_{lm_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\phi)$$

la integral sobre θ es la misma que en el caso anterior

$$I_1 = \int_0^\pi P_{l'}^{m_l'}(\cos\theta) \sin\theta P_l^{m_l}(\cos\theta) \sin\theta d\theta$$

por tanto el resultado es el mismo

$$I_1 \neq 0 \quad \text{si} \quad \begin{cases} l' = l + 1 \\ l' = l - 1 \end{cases}$$

Las transiciones posibles son aquellas en las que

$$\Delta l = l' - l = \pm 1$$

Reglas de selección para m_j

Cuando se trabaja con situaciones que incluyen al espín del electrón

$$\begin{aligned} [\hat{J}_z, \hat{p}_z] &= [\hat{L}_z + \hat{S}_z, \hat{p}_z] \\ &= \underbrace{[\hat{L}_z, \hat{p}_z]}_0 + \underbrace{[\hat{S}_z, \hat{p}_z]}_0 = 0 \end{aligned}$$

en la base acoplada, luego:

$$\langle n'l's'j'm'_j | [\hat{J}_z, \hat{p}_z] | nlsjm_j \rangle = 0$$

esto es:

$$\langle n'l's'j'm'_j | \hat{J}_z \hat{p}_z | nlsjm_j \rangle - \langle n'l's'j'm'_j | \hat{p}_z \hat{J}_z | nlsjm_j \rangle = 0$$

Teniendo en cuenta la ecuación de valores propios de \hat{J}_z

$$\hbar(m'_j - m_j) \langle n'l's'j'm'_j | \hat{p}_z | nlsjm_j \rangle = 0$$

Por lo tanto, si $m'_j \neq m_j$, entonces

$$\langle n'l's'j'm'_j | \hat{p}_z | nlsjm_j \rangle = 0$$

Siguiendo el mismo procedimiento que se empleo para las reglas de m_l resulta:

$$\Delta m_j = 0, \pm 1$$

Reglas de selección para j

Para hallar las reglas de selección para j no se puede emplear el método seguido para las de l ya que no se conocen explícitamente las funciones en la base acoplada $\{|nlsjm_j\rangle\}$. Para conocerlas se usan dos métodos

1. Por medio de los coeficientes de Clebsch-Gordan.
2. Aprovechando algunos resultados experimentales.

Se hará uso del segundo método. Un hecho experimental es la conservación de la cantidad de movimiento angular total \hat{J} .

En la emisión estimulada (figura 2.10) se emite un fotón. En la absorción resonante se absorbe un fotón (figura 2.11). En los dos casos

$$\hat{J}' = \hat{J} + \hat{J}_F$$

Donde

\hat{J} = Cantidad de movimiento angular total inicial del átomo

\hat{J}_F = Cantidad de movimiento angular asociada al fotón

\hat{J}' = Cantidad de movimiento angular total final del átomo

Por la desigualdad triangular j y j' están relacionadas por

$$|j - j_F| \leq j' \leq j + j_F$$

Teniendo en cuenta que el momento angular del fotón, o sea su espín es 1, entonces $\hat{J}_F = \hat{S}_F$, luego $j_F = 1$

$$|j - 1| \leq j' \leq j + 1$$

$$\Delta j = j' - j$$

Para el caso $j' > 1$, $j' = j + 1$, se cumple $\Delta j = 1$

$$j - 1 \leq j' \leq j + 1$$

Para el caso $j' = j$

$$j - 1 \leq j' \leq j + 1 \quad \text{entonces} \quad \Delta j = 0$$

Para el caso $j' < 1$, $j' = j - 1$, se cumple

$$j - 1 \leq j' \leq j + 1$$

Por lo tanto la regla de selección para j es:

$$\Delta j = 0, \pm 1$$

ya que $\hat{J}' = \hat{J} + \hat{J}_F$ entonces

$$m'_j = m_j + m_F$$

como $j_F = 1$

$$m_F = 0, \pm 1$$

ya que $m'_j - m_j = m_F = 0, \pm 1$, entonces

$$\Delta m_j = 0, \pm 1$$

Transiciones prohibidas. Si no se considera la aproximación de dipolo eléctrico, la probabilidad de transición es proporcional a

$$P_b(\tau) \propto \langle \psi_b^{(0)} | e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{\mathbf{A}}_0^* \cdot \hat{\mathbf{p}} | \psi_a^{(0)} \rangle$$

Si la onda se propaga a lo largo de x

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = kx$$

ya que la onda electromagnética es transversal

$$\hat{\mathbf{A}}_0^* \perp \mathbf{k}$$

solo sobreviven $\hat{\mathbf{A}}_{0y}^*$ y $\hat{\mathbf{A}}_{0z}^*$

$$\begin{aligned} \langle \psi_b^{(0)} | e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{\mathbf{A}}_0^* \cdot \hat{\mathbf{p}} | \psi_a^{(0)} \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz (\psi_b^{(0)})^* e^{-ikx} (\hat{\mathbf{A}}_{0y}^* \hat{p}_y + \hat{\mathbf{A}}_{0z}^* \hat{p}_z) \psi_a^{(0)} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{\mathbf{A}}_{0y}^* e^{-ikx} dx dz \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{n'l'm'_l}^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right) \psi_{nlm_l} dy \\ &\quad + \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{\mathbf{A}}_{0z}^* e^{-ikx} dx dy \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{n'l'm'_l}^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right) \psi_{nlm_l} dz \end{aligned}$$

Si ψ_{nlm_l} fuese par entonces $\frac{\partial}{\partial z} \psi_{nlm_l}$ es impar con relación a z .

Si $\psi_{n'l'm'_l}$ fuese impar con relación a z , entonces la integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{n'l'm'_l}^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right) \psi_{nlm_l} dz = 0$$

Si ψ_{nlm_l} fuese par entonces $\frac{\partial}{\partial y}\psi_{nlm_l}$ es impar con relación a y . Si $\psi_{n'l'm'_l}$ fuese impar con relación a y , entonces la integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{n'l'm'_l}^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right) \psi_{nlm_l} dy = 0$$

En conclusión, si ψ_{nlm_l} y $\psi_{n'l'm'_l}$ tienen la misma paridad (ambas pares o ambas impares), entonces la transición es absolutamente prohibida, puesto que la integral es cero.

Emisión espontánea

Es un fenómeno que se presenta cuando un átomo aislado con un electrón, emite espontáneamente un fotón. Para explicarlo hay que tener en cuenta que el campo electromagnético es un sistema cuántico formado por una superposición de osciladores armónicos. Su energía será

$$E = \sum_{i=1}^{\infty} \hbar\omega \left(N_i + \frac{3}{2} \right)$$

el estado de mínima energía E_0 del campo electromagnético es diferente de cero y se tiene para $N_i = 0$

$$E_0 \approx \sum_{i=1}^{\infty} \hbar\omega_i = \infty$$

Debido a fluctuaciones cuánticas se puede crear un par electrón positrón, esto proporciona energía al electrón que salta entonces a un estado excitado y al regresar emite. Esta emisión ocurre sin que intervenga ninguna fuerza externa. Por esto se llama espontánea.

Considérese una cavidad con un agujero (un cuerpo negro). La cavidad se encuentra a cierta temperatura. Dentro de la cavidad hay ondas electromagnéticas chocando contra las paredes, estas absorben energía de las ondas y luego emiten. Continuamente están ocurriendo los dos fenómenos de emisión estimulada y absorción resonante. Para estudiar el fenómeno se puede seguir el método de Einstein que se basa en algunas suposiciones.

1. La distribución espectral de la energía de la cavidad es la de un cuerpo negro.
2. El número de átomos, N_k , de cada nivel obedece la distribución de Boltzmann a una temperatura T de equilibrio

$$N_k = N_0 e^{-\frac{E_k}{kT}}$$

3. Como T es constante, el número de átomos promedio permanece constante.

Sea N_{lk} el número de transiciones por unidad de tiempo del estado k al estado l . N_k es la población del nivel k ; R_{lk} es la tasa de probabilidad de transiciones del estado k al estado l por unidad de tiempo.

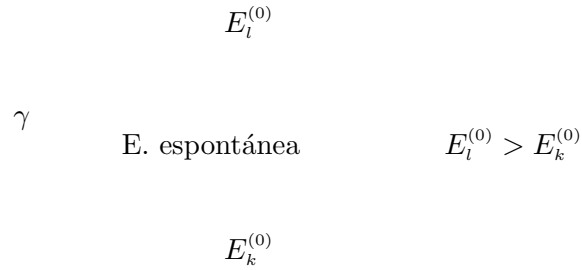


FIGURA 2.15. Emisión espontánea de un fotón

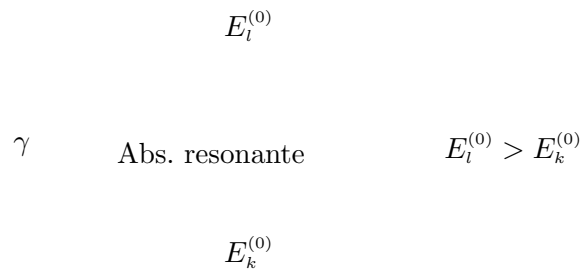


FIGURA 2.16. Absorción de un fotón.

4. El número de átomos que emiten es igual al número de átomos que absorben:

$$N_{lk} = N_{kl}$$

Einstein supuso que

$$R_{lk} = B_{lk} \bar{\rho}(\nu_{lk})$$

donde B_{lk} es el coeficiente de Einstein de absorción resonante, y $\bar{\rho}(\nu_{lk})$ es la densidad monocromática de energía, o sea energía por unidad de volumen y por unidad de intervalo de frecuencia.

Entonces para absorción resonante se tiene

$$N_{lk} = N_k R_{lk} = N_k B_{lk} \bar{\rho}(\nu_{lk})$$

Para la emisión estimulada

$$N'_{lk} = N_l R_{kl} = N_l B_{kl} \bar{\rho}(\nu_{kl})$$

Pero como fotón emitido = fotón absorbido

$$N_k B_{lk} \bar{\rho}(\nu_{lk}) = N_l B_{kl} \bar{\rho}(\nu_{kl})$$

Para la emisión espontánea

$$N''_{kl} = N_l S_{kl}$$

donde S_{kl} es la tasa de probabilidad de transiciones o emisión espontánea, es igual a la de emisión estimulada

$$S_{kl} = A_{kl}$$

N_{kl} es el número de transiciones de l a k por unidad de tiempo, tanto de emisión estimulada como espontánea, esto es:

$$\begin{aligned} N_{kl} &= N'_{kl} + N''_{kl} \\ &= N_l B_{kl} \bar{\rho}(\nu_{kl}) + N_l A_{kl} \\ &= N_l (B_{kl} \bar{\rho}(\nu_{kl}) + A_{kl}) \end{aligned}$$

Usando la hipótesis (4), $N_{lk} = N_{kl}$:

$$N_k B_{lk} \bar{\rho}(\nu_{lk}) = N_l (B_{kl} \bar{\rho}(\nu_{kl}) + A_{kl})$$

o sea

$$\frac{N_k}{N_l} = \frac{B_{kl} \bar{\rho}(\nu_{kl}) + A_{kl}}{B_{lk} \bar{\rho}(\nu_{lk})} \quad (2.46)$$

de la hipótesis(2)

$$\frac{N_k}{N_l} = \frac{e^{-\frac{E_k}{kT}}}{e^{-\frac{E_l}{kT}}} = e^{\frac{E_l - E_k}{kT}} = e^{h\nu_{lk}/kT} \quad (2.47)$$

Comparando (2.46) con(2.47)

$$\frac{B_{kl} \bar{\rho}(\nu_{kl}) + A_{kl}}{B_{lk} \bar{\rho}(\nu_{lk})} = e^{h\nu_{kl}/kT}$$

entonces

$$\bar{\rho}(\nu_{kl}) = \frac{A_{kl}}{B_{lk} e^{h\nu_{lk}/kT} - B_{kl}} \quad (2.48)$$

De la hipótesis (1)

$$\bar{\rho}(\nu_{kl}) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu_{lk}/kT} - 1} \quad (2.49)$$

En la figura ?? se muestra la gráfica de (2.49). igualando (2.48) con (2.49)

$\bar{\rho}$

ν_{lk}

FIGURA 2.17. Densidad monocromática de energía

$$\frac{A_{kl}}{B_{lk} e^{h\nu_{lk}/kT} - B_{kl}} = \frac{8\pi\nu^3 h}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu_{lk}/kT} - 1}$$

Entonces $B_{kl} = B_{lk}$ y

$$\frac{A_{kl}}{B_{lk}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}$$

de donde:

$$A_{kl} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{lk}$$

luego

$$A_{kl} \ll B_{lk}$$

Pero es diferente de cero. Por lo tanto, existe una pequeña probabilidad de presentarse la emisión espontánea.

EJERCICIOS 2.1.

1. Una partícula de carga q y masa m se halla, para el tiempo $t = -\infty$ en el nivel fundamental de un oscilador lineal armónico. Sobre ella actúa un campo eléctrico variable que viene dado en función del tiempo por la expresión:

$$\mathcal{E}(t) = \frac{A}{\sqrt{\pi\tau}} e^{-(t/\tau)^2}$$

Encuéntrese a primer orden de perturbaciones dependientes del tiempo la probabilidad de que dicha partícula “salte” al primer nivel excitado del oscilador para $t \rightarrow \infty$. Discutase el resultado en los límites adiabático ($\tau \gg 1/\omega$) e instantáneo ($\tau \ll 1/\omega$).

2. Un sistema de átomos de hidrógeno en el estado base se encuentra contenido entre las placas de un capacitor de placas paralelas. Un voltaje tipo pulso se aplica al capacitor en el tiempo $t_0 = 0$ para producir entre las placas un campo eléctrico homogéneo de la forma $\vec{E} = E_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \hat{e}_z$ ($t \geq 0$). Después de haber transcurrido un tiempo suficientemente largo ($t \rightarrow \infty$):

- a) Cuál es la fracción de átomos en el estado $2p$ a primer orden?
- b) Cuál es la fracción en el estado $2s$?

3. Un oscilador armónico unidimensional tiene masa m y frecuencia angular ω . Un estado dependiente del tiempo $\psi(t)$ del oscilador está dado en $t = 0$ por:

$$|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2s}} \sum |n\rangle$$

donde $|n\rangle$ es un estado propio del Hamiltoniano correspondiente al número cuántico n y la suma corre de $n = N - s$ a $n = N + s$, con $N \gg s \gg 1$

- a) Muestre que el valor de expectación del desplazamiento varía sinusoidalmente con la amplitud $\sqrt{\frac{2\hbar N}{m\omega}}$.
- b) Relacione este resultado con la variación en el tiempo de un oscilador armónico clásico.

Capítulo 3

Método de Aproximación Variacional

3.1. Sistema de N Partículas Idénticas e Indistinguibles

3.1.1. Mecánica Cuántica de una Partícula

La partícula de masa m en un potencial $V(\vec{r})$, está descrita por el hamiltoniano:

$$H = H(\vec{r}, \vec{p})$$
$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{r}}) \quad (3.1)$$

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es:

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad (3.2)$$

donde el conjunto $\{|\psi_n\rangle\}$ forma una base completa ortonormal de estados propios, base del espacio de Hilbert \mathcal{H} del sistema. En representación de coordenadas, $\psi_n(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \psi_n \rangle$, la ecuación (3.2), se convierte en:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V(\vec{r}) \right] \psi_n(\vec{r}) = E_n \psi_n(\vec{r}) \quad (3.3)$$

Los observables físicos posición $\hat{\mathbf{r}}$ y momento $\hat{\mathbf{p}}$ satisfacen las siguientes ecuaciones de valores propios:

$$\hat{\mathbf{r}}|\vec{r}\rangle = \vec{r}|\vec{r}\rangle \quad (3.4a)$$

$$\hat{\mathbf{p}}|\vec{p}\rangle = \vec{p}|\vec{p}\rangle \quad (3.4b)$$

donde $|\vec{r}\rangle$ y $|\vec{p}\rangle$ no son la base de \mathcal{H} (ya que su norma no es finita), $|\vec{r}\rangle$ representa el estado de una partícula localizada en \vec{r} y $|\vec{p}\rangle$ representa el estado de una partícula con momento \vec{p} .

Estos estados satisfacen las siguientes relaciones de completez:

$$\int d\vec{r} |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| = \int d^3r |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| = 1 \quad (3.5a)$$

$$\int d\vec{p} |\vec{p}\rangle \langle \vec{p}| = \int d^3p |\vec{p}\rangle \langle \vec{p}| = 1 \quad (3.5b)$$

(donde 1 denota el operador identidad de \mathcal{H}), y de ortogonalidad:

$$\langle \vec{r} | \vec{r}' \rangle = \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}') \quad (3.6a)$$

$$\langle \vec{p} | \vec{p}' \rangle = \delta^{(3)}(\vec{p} - \vec{p}') \quad (3.6b)$$

$$\langle \vec{r} | \vec{p} \rangle = \left(\frac{1}{2\pi\hbar} \right)^{3/2} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} \quad (3.6c)$$

Partícula con un grado de libertad interna (espín $\vec{\sigma}$)

El hamiltoniano de la partícula es el mismo que en (3.1). La ecuación de valores propios para \hat{H} es:

$$\hat{H} |\psi_{n,\sigma_z}\rangle = E_n |\psi_{n,\sigma_z}\rangle$$

lo cual indica que el grado de libertad interno introduce una degeneración $g = 2\sigma + 1$ en los estados propios, ya que

$$\sigma_z = \sigma - 1, \dots, 0, \dots, \sigma + 1$$

Ejemplo 3.1. Fermión $\sigma = \frac{1}{2}$

Lo anterior en este caso se convierte en:

$$\sigma_z = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

Lo cual significa que hay degeneramiento de orden 2, ya que para el valor E_n de energía se tienen:

$$\hat{H} |\psi_{n,1/2}\rangle = E_n |\psi_{n,1/2}\rangle$$

$$\hat{H} |\psi_{n,-1/2}\rangle = E_n |\psi_{n,-1/2}\rangle$$

Bosón $\sigma = 1$

$$\sigma_z = 1, 0, -1$$

Ahora hay tres ecuaciones de valores propios asociadas a E_n :

$$\hat{H} |\psi_{n,1}\rangle = E_n |\psi_{n,1}\rangle$$

$$\begin{aligned}\widehat{H}|\psi_{n,0}\rangle &= E_n|\psi_{n,0}\rangle \\ \widehat{H}|\psi_{n,-1}\rangle &= E_n|\psi_{n,-1}\rangle\end{aligned}$$

□

La función de onda este caso (estado en representación de coordenadas) es:

$$\psi_{n,\sigma_z} = \langle \vec{r}\sigma_z | \psi_{n,\sigma_z} \rangle = \psi_n(\vec{r})\chi_{\sigma_z} | \sigma_z \rangle$$

donde en analogía a la definición de \vec{r} , o sea (3.4a), se puede definir un estado $|\vec{r}\sigma_z\rangle$ como:

$$\begin{aligned}\widehat{\mathbf{r}}|\vec{r}\sigma_z\rangle &= \vec{r}|\vec{r}\sigma_z\rangle \\ \widehat{\sigma}_z|\vec{r}\sigma_z\rangle &= \sigma_z|\vec{r}\sigma_z\rangle\end{aligned}$$

el cual es un estado de partícula localizada en el punto \vec{r} con una proyección de espín σ_z . La condición de completitud es ahora:

$$\sum_{\sigma_z=\pm 1/2} \int d^3r |\vec{r}\sigma_z\rangle \langle \vec{r}\sigma_z| = 1$$

y la de ortogonalidad:

$$\langle \vec{r}\sigma_z | \vec{r}'\sigma'_z \rangle = \delta_{\sigma_z\sigma'_z} \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}')$$

3.1.2. Mecánica cuántica de 2 partículas

La función de onda del sistema de 2 partículas es una función de las coordenadas de la partícula 1 (\vec{r}_1) y de las coordenadas de la partícula 2 (\vec{r}_2), $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. El hamiltoniano del sistema es:

$$\widehat{H} = \frac{\widehat{\mathbf{p}}_1^2}{2m_1} + \frac{\widehat{\mathbf{p}}_2^2}{2m_2} + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (3.7)$$

La ecuación de valores propios es:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (3.8)$$

Estadísticamente la norma al cuadrado de $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$

$$|\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

se interpreta como la probabilidad de encontrar la partícula 1 en el volumen $d\vec{r}_1$ y la partícula 2 en el volumen $d\vec{r}_2$. La función debe estar normalizada

$$\iint |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = 1$$

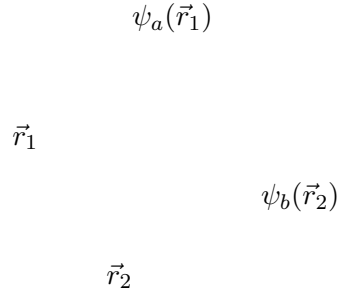


FIGURA 3.1. Sistema de dos partículas

Supóngase que la partícula 1 está en el estado $\psi_a(\vec{r}_1)$ y la partícula 2 está en el estado $\psi_b(\vec{r}_2)$. En este caso:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2)$$

Pero la mecánica cuántica no distingue la partícula 1 y la partícula 2, pues son idénticas. Desde el punto de vista de los observables físicos del sistema, estos no cambian si se intercambian las partículas:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1) \quad (3.9)$$

Es decir si las partículas son idénticas $m_1 = m_2 = m$ el sistema posee un grado de libertad

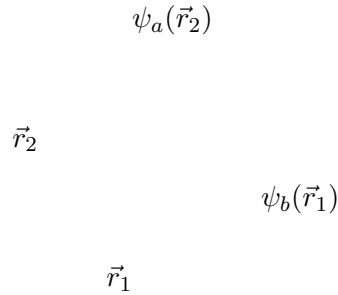


FIGURA 3.2. Sistema de dos partículas. Partículas intercambiadas

interno y (3.7) se convierte en:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (3.10)$$

y ya que $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = V(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$, entonces:

$$\hat{H}(1, 2) = \hat{H}(2, 1) \quad (3.11)$$

la ecuación de valores propios (3.8) será:

$$H(1, 2)\psi_{E\sigma_1\sigma_2}(1, 2) = E\psi_{E\sigma_1\sigma_2}(1, 2) \quad (3.12)$$

intercambiando “1” “2”

$$H(2, 1)\psi_{E\sigma_2\sigma_1}(2, 1) = E\psi_{E\sigma_2\sigma_1}(2, 1) \quad (3.13)$$

utilizando (3.11):

$$H(1, 2)\psi_{E\sigma_2\sigma_1}(2, 1) = E\psi_{E\sigma_2\sigma_1}(2, 1) \quad (3.14)$$

introduciendo el operador intercambio P_{12}

$$P_{12}\psi_{E\sigma_1\sigma_2}(1, 2) = \psi_{E\sigma_2\sigma_1}(2, 1) \quad (3.15)$$

con esto (3.14) puede escribirse

$$\begin{aligned} H(1, 2) P_{12}\psi_{E\sigma_1\sigma_2}(1, 2) &= E\psi_{E\sigma_2\sigma_1}(2, 1) = E P_{12}\psi_{E\sigma_1\sigma_2}(1, 2) \\ &= P_{12}\psi_{E\sigma_1\sigma_2}(1, 2) \\ &= P_{12} H(1, 2)\psi_{E\sigma_1\sigma_2}(1, 2) \end{aligned}$$

entonces

$$[H(1, 2) P_{12} - P_{12} H(1, 2)]\psi_{E\sigma_1\sigma_2}(1, 2) = 0$$

luego

$$[H, P_{12}] = 0$$

Así P_{12} , cero paridad, es una constante de movimiento, puesto que a partir de dos intercambios $1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 1$, se tiene el estado original

$$(P_{12})^2 = 1$$

con valores propios $P_{12} = +1$ (función simétrica) y $P_{12} = -1$ (función antisimétrica).

3.1.3. El principio de Pauli

Es una ley de la naturaleza que la simetría o antisimetría bajo el intercambio de 2 partículas es una característica de estas y no es algo que se pueda arreglar en la preparación del estado inicial.

La ley que fue descubierta por Pauli, establece:

1. Sistemas constituidos por partículas idénticas de espín semi-entero (espín $1/2, 3/2, \dots$) están descritos por funciones de onda antisimétricas. Tales partículas son llamadas fermiones y obedecen la estadística de Fermi-Dirac.
2. Sistemas constituidos por partículas idénticas de espín entero (espín $0, 1, 2, \dots$) están descritos por funciones de onda simétricas. Tales partículas son llamadas bosones y obedecen la estadística de Bose-Einstein.

Para dos partículas la función de onda simétrica, se puede construir como:

$$\psi^{(S)}(1, 2) = \frac{1}{N_{2S}} [\psi(1, 2) + \psi(2, 1)]$$

y la función de onda antisimétrica:

$$\psi^{(A)}(1, 2) = \frac{1}{N_{2A}} [\psi(1, 2) - \psi(2, 1)]$$

Para tres partículas:

$$\psi^{(S)}(1, 2, 3) = \frac{1}{N_{3S}} [\psi(1, 2, 3) + \psi(2, 1, 3) + \psi(2, 3, 1) + \psi(3, 2, 1) + \psi(3, 1, 2) + \psi(1, 3, 2)]$$

$$\psi^{(A)}(1, 2, 3) = \frac{1}{N_{3A}} [\psi(1, 2, 3) - \psi(2, 1, 3) + \psi(2, 3, 1) - \psi(3, 2, 1) + \psi(3, 1, 2) - \psi(1, 3, 2)]$$

Ejemplo 3.2. N fermiones en un pozo de potencial unidimensional. El hamiltoniano del sistema es

$$H = \sum_{i=1}^N H_i \quad (3.16)$$

donde (suponiendo que no interactúan entre ellos):

$$H_i = \frac{p_i^2}{2m} + V(x_i)$$

La ecuación de valores propios de la partícula k-ésima es:

$$H_k \psi_{n_k \sigma_k}(\vec{r}_k, \sigma_k) = E_{n_k} \psi_{n_k \sigma_k}(\vec{r}_k, \sigma_k)$$

una solución de

$$H \psi_{E, \sigma}(1, 2, \dots, N) = E \psi_{E, \sigma}(1, 2, \dots, N)$$

es:

$$\psi_{E, \sigma}(1, 2, \dots, N) = \psi_{n_1 \sigma_1}(\vec{r}_1, \sigma_1) \psi_{n_2 \sigma_2}(\vec{r}_2, \sigma_2) \cdots \psi_{n_N \sigma_N}(\vec{r}_N, \sigma_N)$$

o

$$\psi_E(1, 2, \dots, N) = \psi_{n_1}(\vec{r}_1)\psi_{n_2}(\vec{r}_2) \cdots \psi_{n_N}(\vec{r}_N)$$

con

$$E = E_1 + E_2 + \cdots + E_N$$

Antisimetrizando $\psi_E(1, 2, \dots, N)$ para dos partículas

$$\psi^{(A)}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{n_1}(\vec{r}_1)\psi_{n_2}(\vec{r}_2) - \psi_{n_1}(\vec{r}_2)\psi_{n_2}(\vec{r}_1)]$$

con 3 fermiones

$$\begin{aligned} \psi^{(A)}(1, 2, 3) = \frac{1}{\sqrt{6}} & \left[\psi_{n_1}(\vec{r}_1)\psi_{n_2}(\vec{r}_2)\psi_{n_3}(\vec{r}_3) - \psi_{n_1}(\vec{r}_2)\psi_{n_2}(\vec{r}_1)\psi_{n_3}(\vec{r}_3) \right. \\ & + \psi_{n_1}(\vec{r}_2)\psi_{n_2}(\vec{r}_3)\psi_{n_3}(\vec{r}_1) - \psi_{n_1}(\vec{r}_3)\psi_{n_2}(\vec{r}_2)\psi_{n_3}(\vec{r}_1) \\ & \left. + \psi_{n_1}(\vec{r}_3)\psi_{n_2}(\vec{r}_1)\psi_{n_3}(\vec{r}_2) - \psi_{n_1}(\vec{r}_1)\psi_{n_2}(\vec{r}_3)\psi_{n_3}(\vec{r}_2) \right] \end{aligned}$$

Esto tiene forma de determinante, el determinante de Slater. Para un sistema de N fermiones el determinante de Slater, sin considerar grados de libertad internos para los fermiones, es:

$$\psi_{n_1, n_2, \dots, n_N}^{(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(\vec{r}_1) & \psi_{n_1}(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_{n_1}(\vec{r}_N) \\ \psi_{n_2}(\vec{r}_1) & \psi_{n_2}(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_{n_2}(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{n_N}(\vec{r}_1) & \psi_{n_N}(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_{n_N}(\vec{r}_N) \end{vmatrix}$$

□

3.1.4. Espacio de Hilbert del Sistema de N partículas idénticas no inter-actantes (sin grado de libertad interno)

El espacio de Hilbert de estados para un sistema de N partículas idénticas es el espacio \mathcal{H}_N de funciones integrables cuadradas complejas de norma finita, definidas en el espacio de configuración de las N partículas.

La función de onda $\psi_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ que representa la amplitud de probabilidad de encontrar las N partículas en las posiciones $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$, satisface la condición

$$\langle \psi_N | \psi_N \rangle = \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N |\psi_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 < +\infty$$

y esta definida como:

$$\psi_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \langle \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N | \psi_N \rangle$$

Por definición el espacio de Hilbert \mathcal{H}_N es el producto tensorial de los N espacios de Hilbert \mathcal{H} de partícula simple

$$\mathcal{H}_N = \underbrace{\mathcal{H} \otimes \mathcal{H} \otimes \mathcal{H} \otimes \dots \otimes \mathcal{H}}_{N \text{ veces}}$$

La partícula simple i -ésima tiene asociado un espacio de Hilbert \mathcal{H} definido por una base completa ortonormal de estados propios de partícula simple $\{|n_i\rangle\}$. La base ortonormal canónica de \mathcal{H}_N es construida a partir del producto tensorial

$$|n_1 \dots n_N\rangle \equiv |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes \dots \otimes |n_N\rangle$$

Los estados definidos de N partículas por el momento se escriben usando un corchete curvo para hacer notar que se trata de estados que no están simetrizados ni antisimetrizados. Estos estados en la representación de coordenadas, son las funciones de onda de Estados de N partículas:

$$\begin{aligned} \psi_{n_1 n_2 \dots n_N}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= \langle \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N | n_1 \dots n_N \rangle \\ &= \left(\langle \vec{r}_1 | \otimes \langle \vec{r}_2 | \otimes \dots \otimes \langle \vec{r}_N | \right) \left(|n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes \dots \otimes |n_N\rangle \right) \\ &= \langle \vec{r}_1 | n_1 \rangle \langle \vec{r}_2 | n_2 \rangle \dots \langle \vec{r}_N | n_N \rangle \\ &= \psi_{n_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2}(\vec{r}_2) \dots \psi_{n_N}(\vec{r}_N) \end{aligned}$$

La relación de ortonormalidad de dos estados de la base es:

$$\begin{aligned} (n_1 n_2 \dots n_N | n'_1 n'_2 \dots n'_N) &= \left(\langle n_1 | \otimes \langle n_2 | \otimes \dots \otimes \langle n_N | \right) \left(|n'_1\rangle \otimes |n'_2\rangle \otimes \dots \otimes |n'_N\rangle \right) \\ &= \langle n_1 | n'_1 \rangle \langle n_2 | n'_2 \rangle \dots \langle n_N | n'_N \rangle \\ &= \delta_{n_1 n'_1} \delta_{n_2 n'_2} \dots \delta_{n_N n'_N} \end{aligned}$$

y la relación de completéz de los estados de N partículas de la base es:

$$\begin{aligned} &\sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} |n_1 n_2 \dots n_N\rangle \langle n_1 n_2 \dots n_N| = \hat{1} \\ &= \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} \left(|n_N\rangle \otimes |n_{N-1}\rangle \otimes \dots \otimes |n_1\rangle \right) \left(\langle n_N| \otimes \langle n_{N-1}| \otimes \dots \otimes \langle n_1| \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{n_1} |n_1\rangle\langle n_1| \sum_{n_2} |n_2\rangle\langle n_2| \cdots \sum_{n_N} |n_N\rangle\langle n_N| \\
&= \underbrace{1 \dots 1 \dots 1}_N \\
&= \hat{1}
\end{aligned}$$

Es decir, es claro físicamente que el espacio \mathcal{H}_N es generado por combinaciones lineales del producto de funciones de onda de partícula simple.

Hasta el momento no se ha tenido en cuenta la propiedad de simetría de las funciones de onda.

Como lo establece el principio de Pauli, un sistema de fermiones esta descrito por una función de onda antisimétrica bajo el intercambio de un par de fermiones y, un sistema de bosones esta descrito por una función de onda simétrica bajo el intercambio de un par de bosones.

La función de onda de N bosones es totalmente simétrica y satisface:

$$\psi(\vec{r}_{p_1}, \vec{r}_{p_2}, \dots, \vec{r}_{p_N}) = 1^p(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

donde (p_1, p_2, \dots, p_N) representa alguna permutación p del conjunto $(1, 2, \dots, N)$ de partículas idénticas e indistinguibles.

La función de onda de N fermiones es totalmente antisimétrica y satisface:

$$\psi(\vec{r}_{p_1}, \vec{r}_{p_2}, \dots, \vec{r}_{p_N}) = (-1)^p(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

donde $(-1)^p$ denota el signo o paridad de la permutación y esta definida como la paridad del número de transposiciones de 2 partículas que pasa la permutación (p_1, p_2, \dots, p_N) a su forma original $(1, 2, \dots, N)$.

Ejemplo 3.3. Permutación de 2 partículas en un sistema de dos partículas idénticas e indistinguibles

$$P_{12}\psi_{n_1 n_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = P_{12}\psi_{n_1}(\vec{r}_1)\psi_{n_2}(\vec{r}_2) = \psi_{n_1}(\vec{r}_2)\psi_{n_2}(\vec{r}_1) \quad (\text{bosones})$$

$$P_{12}\psi_{n_1 n_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = P_{12}\psi_{n_1}(\vec{r}_1)\psi_{n_2}(\vec{r}_2) = -\psi_{n_1}(\vec{r}_2)\psi_{n_2}(\vec{r}_1) \quad (\text{fermiones})$$

$$\begin{aligned}
P_{21}(P_{12}\psi_{n_1 n_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)) &= P_{21}(\psi_{n_1}(\vec{r}_2)\psi_{n_2}(\vec{r}_1)) \\
&= 1^2\psi_{n_1}(\vec{r}_1)\psi_{n_2}(\vec{r}_2) = \psi_{n_1}(\vec{r}_1)\psi_{n_2}(\vec{r}_2) \quad (\text{bosones})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
P_{21}(P_{12}\psi_{n_1 n_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)) &= P_{21}(-\psi_{n_1}(\vec{r}_2)\psi_{n_2}(\vec{r}_1)) \\
&= (-1)^2\psi_{n_1}(\vec{r}_1)\psi_{n_2}(\vec{r}_2) = \psi_{n_1}(\vec{r}_1)\psi_{n_2}(\vec{r}_2) \quad (\text{fermiones})
\end{aligned}$$

Permutación de 2 partículas en un sistema de tres partículas

$$P_{23}\psi_{n_1 n_2 n_3}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = P_{23}\psi_{n_1}(\vec{r}_1)\psi_{n_2}(\vec{r}_2)\psi_{n_3}(\vec{r}_3) = \psi_{n_1}(\vec{r}_1)\psi_{n_2}(\vec{r}_3)\psi_{n_3}(\vec{r}_2) \quad (\text{bosones})$$

$$P_{23}\psi_{n_1 n_2 n_3}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = P_{23}\psi_{n_1}(\vec{r}_1)\psi_{n_2}(\vec{r}_2)\psi_{n_3}(\vec{r}_3) = -\psi_{n_1}(\vec{r}_1)\psi_{n_2}(\vec{r}_3)\psi_{n_3}(\vec{r}_2) \quad (\text{fermiones})$$

Dos permutaciones de 2 partículas en un sistema de tres partículas

$$\begin{aligned} P_{12}(P_{23}\psi_{n_1 n_2 n_3}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)) &= P_{12}(\psi_{n_1}(\vec{r}_1)\psi_{n_2}(\vec{r}_3)\psi_{n_3}(\vec{r}_2)) \\ &= \psi_{n_1}(\vec{r}_3)\psi_{n_2}(\vec{r}_1)\psi_{n_3}(\vec{r}_2) \quad (\text{bosones}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_{12}(P_{23}\psi_{n_1 n_2 n_3}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)) &= P_{12}(-\psi_{n_1}(\vec{r}_1)\psi_{n_2}(\vec{r}_3)\psi_{n_3}(\vec{r}_2)) \\ &= (-1)^2\psi_{n_1}(\vec{r}_3)\psi_{n_2}(\vec{r}_1)\psi_{n_3}(\vec{r}_2) = \psi_{n_1}(\vec{r}_3)\psi_{n_2}(\vec{r}_1)\psi_{n_3}(\vec{r}_2) \quad (\text{fermiones}) \end{aligned}$$

En general, adoptando una notación unificada para bosones y fermiones

$$\psi(\vec{r}_{P_1}, \vec{r}_{P_2}, \vec{r}_{P_N}) = \xi^P \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

donde P es la paridad de la permutación y ξ es +1 para bosones y ξ es -1 para fermiones. \square

3.1.5. Estados simetrizados o antisimetrizados de N partículas (Indistinguibilidad de partículas idénticas)

Los estados ortogonales de N partículas simetrizadas o antisimetrizadas (o sea describiendo bosones y fermiones) son:¹

$$|n_1 \dots n_N\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \xi^P |n_1 \dots n_N\rangle$$

o en términos de funciones de onda:

$$\psi_{n_1 n_2 \dots n_N}^{(S,A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) \equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \xi^P \psi_{n_1 n_2 \dots n_N}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N)$$

con $\xi = 1$ para bosones y $\xi = -1$ para fermiones.

Para 1 partícula

$$\psi_{n_1} = \frac{1}{\sqrt{1!}} (1)^0 \psi_{n_1}(\vec{r}_1) = \psi_{n_1}(\vec{r}_1) \quad (\text{bosones})$$

$$\psi_{n_1} = \frac{1}{\sqrt{1!}} (-1)^0 \psi_{n_1}(\vec{r}_1) = \psi_{n_1}(\vec{r}_1) \quad (\text{fermiones})$$

¹Se usa la notación $| \rangle$ para hacer notar que se trata de estados no normalizados.

Para dos partículas

$$\begin{aligned}\psi_{n_1 n_2}^{(S)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2!}} [(1)^0 \psi_{n_1 n_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + (1)^1 \psi_{n_1 n_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2!}} [\psi_{n_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2}(\vec{r}_2) + \psi_{n_1}(\vec{r}_2) \psi_{n_2}(\vec{r}_1)] \quad (\text{bosones})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\psi_{n_1 n_2}^{(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2!}} [(-1)^0 \psi_{n_1 n_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + (-1)^1 \psi_{n_1 n_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2}(\vec{r}_2) - \psi_{n_1}(\vec{r}_2) \psi_{n_2}(\vec{r}_1)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(\vec{r}_1) & \psi_{n_1}(\vec{r}_2) \\ \psi_{n_2}(\vec{r}_1) & \psi_{n_2}(\vec{r}_2) \end{vmatrix} \quad (\text{fermiones})\end{aligned}$$

$$P_{12} \psi_{n_1 n_2}^{(S)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n_1}(\vec{r}_2) \psi_{n_2}(\vec{r}_1) + \psi_{n_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2}(\vec{r}_2)] = \psi_{n_1 n_2}^{(S)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

$$P_{12} \psi_{n_1 n_2}^{(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n_1}(\vec{r}_2) \psi_{n_2}(\vec{r}_1) - \psi_{n_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2}(\vec{r}_2)] = -\psi_{n_1 n_2}^{(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

3.1.6. Principio de Exclusión de Pauli

Dos fermiones, uno localizado por el vector \vec{r}_1 y otro por \vec{r}_2 , en el mismo estado cuántico de partícula simple $|e\rangle$, o $\psi_e(\vec{r}_1) \psi_e(\vec{r}_2)$

$$\begin{aligned}\psi_{ee}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi_e(\vec{r}_1) & \psi_e(\vec{r}_2) \\ \psi_e(\vec{r}_1) & \psi_e(\vec{r}_2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_e(\vec{r}_1) \psi_e(\vec{r}_2) - \psi_e(\vec{r}_2) \psi_e(\vec{r}_1)] = 0\end{aligned}$$

La función de onda es cero, luego la probabilidad de que esto ocurra es cero; esto quiere decir que este estado de dos partículas esta completamente excluido.

Para tres fermiones

$$\psi_{n_1 n_2 n_3}^{(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(\vec{r}_1) & \psi_{n_1}(\vec{r}_2) & \psi_{n_1}(\vec{r}_3) \\ \psi_{n_2}(\vec{r}_1) & \psi_{n_2}(\vec{r}_2) & \psi_{n_2}(\vec{r}_3) \\ \psi_{n_3}(\vec{r}_1) & \psi_{n_3}(\vec{r}_2) & \psi_{n_3}(\vec{r}_3) \end{vmatrix}$$

Si de los tres fermiones, por ejemplo las partículas 2 y 3 se encuentran en el mismo estado de partícula simple $|e\rangle$, o sea $\psi_e(\vec{r}_2)$ y $\psi_e(\vec{r}_3)$ entonces

$$\psi_{n_1 n_2 n_3}^{(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(\vec{r}_1) & \psi_{n_1}(\vec{r}_2) & \psi_{n_1}(\vec{r}_3) \\ \psi_e(\vec{r}_1) & \psi_e(\vec{r}_2) & \psi_e(\vec{r}_3) \\ \psi_e(\vec{r}_1) & \psi_e(\vec{r}_2) & \psi_e(\vec{r}_3) \end{vmatrix} = 0$$

Para 3 partículas

$$\begin{aligned} \psi_{n_1 n_2 n_3}^{(S)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) &\equiv \frac{1}{\sqrt{3!}} \sum_P (1)^P \psi_{n_1 n_2 n_3}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left[(1)^0 \psi_{n_1 n_2 n_3}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) + (1)^1 \psi_{n_1 n_2 n_3}(\vec{r}_1, \vec{r}_3, \vec{r}_2) \right. \\ &\quad + (1)^2 \psi_{n_1 n_2 n_3}(\vec{r}_3, \vec{r}_1, \vec{r}_2) + (1)^1 \psi_{n_1 n_2 n_3}(\vec{r}_3, \vec{r}_2, \vec{r}_1) \\ &\quad \left. + (1)^2 \psi_{n_1 n_2 n_3}(\vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_1) + (1)^1 \psi_{n_1 n_2 n_3}(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_3) \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left[\psi_{n_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2}(\vec{r}_2) \psi_{n_3}(\vec{r}_3) + \psi_{n_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2}(\vec{r}_3) \psi_{n_3}(\vec{r}_2) \right. \\ &\quad + \psi_{n_1}(\vec{r}_3) \psi_{n_2}(\vec{r}_1) \psi_{n_3}(\vec{r}_2) + \psi_{n_1}(\vec{r}_3) \psi_{n_2}(\vec{r}_2) \psi_{n_3}(\vec{r}_1) \\ &\quad \left. + \psi_{n_1}(\vec{r}_2) \psi_{n_2}(\vec{r}_3) \psi_{n_3}(\vec{r}_1) + \psi_{n_1}(\vec{r}_2) \psi_{n_2}(\vec{r}_1) \psi_{n_3}(\vec{r}_3) \right] \text{ (bosones)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi_{n_1 n_2 n_3}^{(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) &\equiv \frac{1}{\sqrt{3!}} \sum_P (-1)^P \psi_{n_1 n_2 n_3}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left[(-1)^0 \psi_{n_1 n_2 n_3}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) + (-1)^1 \psi_{n_1 n_2 n_3}(\vec{r}_1, \vec{r}_3, \vec{r}_2) \right. \\ &\quad + (-1)^2 \psi_{n_1 n_2 n_3}(\vec{r}_3, \vec{r}_1, \vec{r}_2) + (-1)^1 \psi_{n_1 n_2 n_3}(\vec{r}_3, \vec{r}_2, \vec{r}_1) \\ &\quad \left. + (-1)^2 \psi_{n_1 n_2 n_3}(\vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_1) + (-1)^1 \psi_{n_1 n_2 n_3}(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_3) \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left[\psi_{n_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2}(\vec{r}_2) \psi_{n_3}(\vec{r}_3) - \psi_{n_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2}(\vec{r}_3) \psi_{n_3}(\vec{r}_2) \right. \\ &\quad + \psi_{n_1}(\vec{r}_3) \psi_{n_2}(\vec{r}_1) \psi_{n_3}(\vec{r}_2) - \psi_{n_1}(\vec{r}_3) \psi_{n_2}(\vec{r}_2) \psi_{n_3}(\vec{r}_1) \\ &\quad \left. + \psi_{n_1}(\vec{r}_2) \psi_{n_2}(\vec{r}_3) \psi_{n_3}(\vec{r}_1) - \psi_{n_1}(\vec{r}_2) \psi_{n_2}(\vec{r}_1) \psi_{n_3}(\vec{r}_3) \right] \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(\vec{r}_1) & \psi_{n_1}(\vec{r}_2) & \psi_{n_1}(\vec{r}_3) \\ \psi_{n_2}(\vec{r}_1) & \psi_{n_2}(\vec{r}_2) & \psi_{n_2}(\vec{r}_3) \\ \psi_{n_3}(\vec{r}_1) & \psi_{n_3}(\vec{r}_2) & \psi_{n_3}(\vec{r}_3) \end{vmatrix} \text{ (fermiones)}$$

Se observa que si se hace una permutación de dos partículas, por ejemplo la siguiente

$$\begin{aligned} P_{13}\psi_{n_1 n_2 n_3}^{(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left[\psi_{n_1}(\vec{r}_3)\psi_{n_2}(\vec{r}_2)\psi_{n_3}(\vec{r}_1) - \psi_{n_1}(\vec{r}_3)\psi_{n_2}(\vec{r}_1)\psi_{n_3}(\vec{r}_2) \right. \\ &\quad + \psi_{n_1}(\vec{r}_1)\psi_{n_2}(\vec{r}_3)\psi_{n_3}(\vec{r}_2) - \psi_{n_1}(\vec{r}_1)\psi_{n_2}(\vec{r}_2)\psi_{n_3}(\vec{r}_3) \\ &\quad \left. + \psi_{n_1}(\vec{r}_2)\psi_{n_2}(\vec{r}_1)\psi_{n_3}(\vec{r}_3) - \psi_{n_1}(\vec{r}_2)\psi_{n_2}(\vec{r}_3)\psi_{n_3}(\vec{r}_1) \right] \\ &= -\frac{1}{\sqrt{6}} \left[\psi_{n_1}(\vec{r}_1)\psi_{n_2}(\vec{r}_2)\psi_{n_3}(\vec{r}_3) - \psi_{n_1}(\vec{r}_1)\psi_{n_2}(\vec{r}_3)\psi_{n_3}(\vec{r}_2) \right. \\ &\quad + \psi_{n_1}(\vec{r}_3)\psi_{n_2}(\vec{r}_1)\psi_{n_3}(\vec{r}_2) - \psi_{n_1}(\vec{r}_3)\psi_{n_2}(\vec{r}_2)\psi_{n_3}(\vec{r}_1) \\ &\quad \left. + \psi_{n_1}(\vec{r}_2)\psi_{n_2}(\vec{r}_3)\psi_{n_3}(\vec{r}_1) - \psi_{n_1}(\vec{r}_2)\psi_{n_2}(\vec{r}_1)\psi_{n_3}(\vec{r}_3) \right] \\ &= -\psi_{n_1 n_2 n_3}^{(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \end{aligned}$$

Si de los tres fermiones, por ejemplo las partículas 2 y 3 se encuentran en el mismo estado de partícula simple $|e\rangle$, o sea $\psi_e(\vec{r}_2)$ y $\psi_e(\vec{r}_3)$ entonces:

$$\begin{aligned} \psi_{n_1 ee}^{(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) &= \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(\vec{r}_1) & \psi_{n_1}(\vec{r}_2) & \psi_{n_1}(\vec{r}_3) \\ \psi_e(\vec{r}_1) & \psi_e(\vec{r}_2) & \psi_e(\vec{r}_3) \\ \psi_e(\vec{r}_1) & \psi_e(\vec{r}_2) & \psi_e(\vec{r}_3) \end{vmatrix} \\ &= \psi_{n_1}(\vec{r}_1)(0) - \psi_{n_1}(\vec{r}_2)(0) + \psi_{n_1}(\vec{r}_3)(0) = 0 \end{aligned}$$

Principio de Exclusión de Pauli

3.1.7. Sistema de N partículas idénticas e indistinguibles no interactuantes (con grado de libertad interno)

El hamiltoniano del sistema es:

$$\widehat{H}(1, 2, \dots, N) = \sum_{i=1}^N \widehat{H}_i(i)$$

donde

$$\widehat{H}_i(i) = \widehat{H}_i(\vec{r}_i, \sigma_i) \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, N$$

El hamiltoniano de cada partícula satisface

$$H_i(i)\psi_{a_i}(i) = E_i\psi_{a_i}(i)$$

o

$$H_i(\vec{r}_i, \sigma_i)\psi_{n_i\sigma_i}(\vec{r}_i, \sigma_i) = E_i\psi_{n_i\sigma_i}(\vec{r}_i, \sigma_i)$$

El hamiltoniano del sistema satisface

$$H(1, 2, \dots, N)\psi_{a_1a_2\dots a_N}(1, 2, \dots, N) = E\psi_{a_1a_2\dots a_N}(1, 2, \dots, N)$$

con

$$E = \sum_{i=1}^N E_i$$

y

$$\psi_{a_1a_2\dots a_N}(1, 2, \dots, N) = \psi_{a_1}(1)\psi_{a_2}(2) \dots \psi_{a_N}(N)$$

Operador Permutación Para Partículas idénticas e indistinguibles se introduce el operador permutación entre dos partículas como:

$$\widehat{P}_{jk} \rightarrow \text{operador permutación}$$

$$\widehat{P}_{jk}\psi_{a_1a_2\dots a_N}(1, 2, \dots, j, \dots, k, \dots, N) = \psi_{a_1a_2\dots a_N}(1, 2, \dots, k, \dots, j, \dots, N)$$

Intercambia coordenadas de posición y espín de la partícula j con las coordenadas de posición y espín de la partícula k . Abreviadamente:

$$\widehat{P}_{jk}\psi(\dots, j, k, \dots) = \psi(\dots, k, j, \dots)$$

propiedades del operador permutación

(i)

$$\widehat{P}_{jk}^2 = 1 \quad \text{es decir} \quad \widehat{P}_{jk}^2\psi = \psi$$

(ii)

$$\widehat{P}_{jk}\psi = p\psi; \quad \widehat{P}_{jk}^2\psi = p\widehat{P}_{jk}\psi$$

$$\widehat{P}_{jk}^2\psi = pp\psi = p^2\psi$$

y ya que

$$\widehat{P}_{jk}^2 = 1$$

tenemos

$$p^2 = 1$$

Entonces $p = \pm 1$ son los valores propios del operador paridad
Para sistema de bosones (función de onda simétrica)

$$\widehat{P}_{jk}\psi(\dots, j, k, \dots) = \psi(\dots, k, j, \dots) \quad \text{Función de paridad par } (p = 1)$$

Para sistema de fermiones (función antisimétrica)

$$\widehat{P}_{jk}\psi(\dots, j, k, \dots) = -\psi(\dots, k, j, \dots) \quad \text{Función de paridad impar } (p = -1)$$

(iii)

$$\widehat{H}(1, 2, \dots, j, k, \dots, N) = \widehat{H}_1(1) + \widehat{H}_2(2) + \dots + \widehat{H}_j(j) + \widehat{H}_k(k) + \dots + \widehat{H}_N(N)$$

con el intercambio de j con k:

$$\widehat{H}(1, 2, \dots, k, j, \dots, N) = \widehat{H}_1(1) + \widehat{H}_2(2) + \dots + \widehat{H}_k(k) + \widehat{H}_j(j) + \dots + \widehat{H}_N(N)$$

o sea

$$\widehat{H}(1, 2, \dots, j, k, \dots, N) = \widehat{H}(1, 2, \dots, k, j, \dots, N)$$

$$\widehat{H}(\dots, k, j, \dots)\psi(\dots, k, j, \dots) = E\psi(\dots, k, j, \dots)$$

$$\widehat{H}(\dots, j, k, \dots)\psi(\dots, k, j, \dots) = E\psi(\dots, k, j, \dots)$$

$$\widehat{H}(\dots, j, k, \dots)\widehat{P}_{jk}\psi(\dots, j, k, \dots) = E\widehat{P}_{jk}\psi(\dots, j, k, \dots)$$

$$\widehat{H}(\dots, j, k, \dots)\widehat{P}_{jk}\psi(\dots, j, k, \dots) = \widehat{P}_{jk}E\psi(\dots, j, k, \dots)$$

$$\widehat{H}(\dots, j, k, \dots)\widehat{P}_{jk}\psi(\dots, j, k, \dots) = \widehat{P}_{jk}\widehat{H}(\dots, j, k, \dots)\psi(\dots, j, k, \dots)$$

$$(\widehat{H}\widehat{P}_{jk} - \widehat{P}_{jk}\widehat{H})\psi = 0$$

entonces

$$[\widehat{H}, \widehat{P}_{jk}] = 0$$

Por lo tanto, el carácter simétrico o antisimétrico (paridad) de la función de onda se conserva en el tiempo. en general:

$$i\hbar \frac{d\langle \hat{x} \rangle}{dt} = \langle [\hat{H}, \hat{x}] \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{x}}{\partial t} \right\rangle$$

Si $\left\langle \frac{\partial \hat{x}}{\partial t} \right\rangle = 0$ y $[\hat{H}, \hat{x}] = \hat{0}$, entonces

$$i\hbar \frac{d\langle \hat{x} \rangle}{dt} = 0$$

Por lo tanto $\langle \hat{x} \rangle$ es constante en el tiempo. En nuestro caso:

$$\left\langle \frac{d\hat{p}_{jk}}{dt} \right\rangle = 0 \quad [\hat{H}, \hat{p}_{jk}] = \hat{0}$$

luego

$$i\hbar \frac{d\langle \hat{p}_{jk} \rangle}{dt} = 0$$

Entonces

$$\langle \hat{p}_{jk} \rangle = \text{Constante}$$

Luego, la paridad de la función de onda se conserva en el transcurso del tiempo.

Para un sistema de dos partículas idénticas e indistinguibles, con grado de libertad interno, sin interacción, se tiene:

$$\hat{H}(1, 2) = \hat{H}_1(1) + \hat{H}_2(2)$$

$$\hat{H}_1(1) \psi_a(1) = E_1 \psi_a(1)$$

$$\hat{H}_2(2) \psi_b(2) = E_2 \psi_b(2)$$

En este caso el hamiltoniano del sistema satisface:

$$\hat{H}(1, 2) \psi_{ab}(1, 2) = E \psi_{ab}$$

$$E = E_1 + E_2$$

$$\psi_{ab}(1, 2) = \psi_a(1) \psi_b(2)$$

Por ejemplo, para dos electrones no interactuantes

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m}$$

Cuando los dos electrones interactúan:

$$\hat{H}(1, 2) = \hat{H}_1(1) + \hat{H}_2(2) + \hat{H}_{12}(1, 2)$$

la ecuación de valores propios es:

$$H(1, 2)\psi_{ab}(1, 2) = E\psi_{ab}(1, 2)$$

con

$$E = E_1 + E_2 + E_{12}$$

$$\psi_{ab}(1, 2) = \sum_{a,b} C_{ab} \psi_a(1) \psi_b(2)$$

Por ejemplo para el átomo de helio:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{r_1} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{r_2} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

Las funciones de onda simétricas o antisimétricas son:

$$\psi_{ab}(1, 2) = A [\psi_a(1) \psi_b(2) + \xi \psi_a(2) \psi_b(1)]$$

cuando no hay interacción, siendo $\xi = 1$ para bosones, y $\xi = -1$ para fermiones. Mientras que cuando hay interacción:

$$\psi_{ab}(1, 2) = A \sum_{a,b} C_{ab} [\psi_a(1) \psi_b(2) + \xi \psi_a(2) \psi_b(1)]$$

El principio de exclusión de Pauli se verifica tanto en el caso de interacción como en el caso sin interacción. Si el estado cuántico del fermión 1 es igual al del fermión 2 entonces:

$$\psi_{aa}(1, 2) = 0$$

Por lo tanto la probabilidad de tener el sistema en ese estado es:

$$P_{aa} = |\psi_{aa}|^2 = 0$$

Evaluación del factor de normalización. Los estados propios del sistema de dos partículas son ortogonales y normalizados a 1. Por facilidad se considera el caso de partículas no interactuantes.

$$1 = \langle \psi_{ab} | \psi_{ab} \rangle$$

En representación de coordenadas:

$$\begin{aligned}
1 &= \iiint\limits_1 \iiint\limits_2 A^* [\psi_b^*(2) \psi_a^*(1) + \xi \psi_b^*(1) \psi_a^*(2)] A [\psi_a(1) \psi_b(2) + \xi \psi_a(2) \psi_b(1)] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{\sigma}_1 d\vec{\sigma}_2 \\
&= |A|^2 \iiint\limits_1 \iiint\limits_2 \left[|\psi_a(1)|^2 |\psi_b(2)|^2 + |\psi_b(1)|^2 |\psi_a(2)|^2 \right. \\
&\quad \left. + \xi \psi_a^*(1) \psi_b(1) \psi_b^*(2) \psi_a(2) + \xi \psi_b^*(1) \psi_a(1) \psi_a^*(2) \psi_b(2) \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{\sigma}_1 d\vec{\sigma}_2 \\
&= |A|^2 \left[\underbrace{\iint\limits_1 |\psi_a(1)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{\sigma}_1}_1 \underbrace{\iint\limits_2 |\psi_b(2)|^2 d\vec{r}_2 d\vec{\sigma}_2}_1 \right. \\
&\quad \left. + \underbrace{\iint\limits_1 |\psi_b(1)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{\sigma}_1}_1 \underbrace{\iint\limits_2 |\psi_a(2)|^2 d\vec{r}_2 d\vec{\sigma}_2}_1 \right. \\
&\quad \left. + \xi \iint\limits_0 \underbrace{\psi_a^*(1) \psi_b(1) d\vec{r}_1 d\vec{\sigma}_1}_0 \iint\limits_0 \underbrace{\psi_b^*(2) \psi_a(2) d\vec{r}_2 d\vec{\sigma}_2}_0 \right. \\
&\quad \left. + \xi \iint\limits_0 \underbrace{\psi_b^*(1) \psi_a(1) d\vec{r}_1 d\vec{\sigma}_1}_0 \iint\limits_0 \underbrace{\psi_a^*(2) \psi_b(2) d\vec{r}_2 d\vec{\sigma}_2}_0 \right] \\
&= |A|^2 [1 + 1 + 0 + 0] = 2 |A|^2
\end{aligned}$$

entonces

$$|A| = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Sistemas con coordenadas de posición y espín independientes. (Con interacción espín órbita despreciables.) En este caso:

$$\hat{H}(1, 2) = \hat{H}(r_1, r_2) + \hat{H}(\sigma_1, \sigma_2)$$

cuya ecuación de valores propios, en coordenadas, es:

$$H(1, 2) \psi_{12}(1, 2) = E \psi_{12}(1, 2)$$

con

$$\psi_{12}(1, 2) = \psi(r_1, r_2, \sigma_1, \sigma_2) = \phi(r_1, r_2) \chi(\sigma_1, \sigma_2)$$

Si las dos partículas son fermiones (electrones en particular), sus espines son $s_1 = \frac{1}{2}$; $s_2 = \frac{1}{2}$, entonces $m_{s_1} = \pm \frac{1}{2}$; $m_{s_2} = \pm \frac{1}{2}$. El espín del sistema de dos electrones se nota s , y sus valores están dados por:

$$|s_1 - s_2| \leq s \leq s_1 + s_2$$

o sea que en este caso $0 \leq s \leq 1$. Como $m_s = m_{s_1} + m_{s_2}$, se tiene entonces respecto al número m_s :

$$\text{Para } s = \begin{cases} 0 & \text{entonces } m_s = 0 \\ 1 & \text{entonces } m_s = -1, 0, 1 \end{cases}$$

Es decir hay cuatro estados de espín.

Adoptando la notación:

$$\alpha_i = \text{Proyección del espín sobre } z \text{ hacia arriba} = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$\beta_i = \text{Proyección del espín sobre } z \text{ hacia abajo} = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

Se tendrán las funciones χ_i siguientes:

- Cuando los dos electrones tienen espín hacia arriba:

$$|\chi_1\rangle = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \alpha_1 \alpha_2$$

En este caso $s = 1$ y $m_s = 1$

- Cuando los dos electrones tienen espín hacia abajo:

$$|\chi_2\rangle = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \beta_1 \beta_2$$

En este caso $s = 1$ y $m_s = -1$

- Cuando el electrón 1 tiene espín hacia arriba y el 2 tiene espín hacia abajo:

$$|\chi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \beta_2 + \alpha_2 \beta_1)$$

En este caso $s = 1$ y $m_s = 0$

- Cuando el electrón 1 tiene espín hacia abajo y el 2 tiene espín hacia arriba:

$$|\chi_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle - \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \beta_2 - \alpha_2 \beta_1)$$

En este caso $s = 0$ y $m_s = 0$

Para verificar que en efecto los números s y m_s son los que se han dado, se comienza por averiguar cuales son los valores propios de $|\chi_1\rangle$, $|\chi_2\rangle$, $|\chi_3\rangle$, $|\chi_4\rangle$ bajo la acción de los operadores \widehat{S}^2 y \widehat{S}_z . Primero se define el operador $\widehat{\mathbf{S}}$:

$$\widehat{\mathbf{S}} = \widehat{\mathbf{S}}_1 + \widehat{\mathbf{S}}_2$$

de modo que

$$\begin{aligned}\widehat{\mathbf{S}}^2 &= \widehat{S}^2 = (\widehat{\mathbf{S}}_1 + \widehat{\mathbf{S}}_2)(\widehat{\mathbf{S}}_1 + \widehat{\mathbf{S}}_2) \\ &= \widehat{S}_1^2 + \widehat{S}_2^2 + 2\widehat{\mathbf{S}}_1 \cdot \widehat{\mathbf{S}}_2\end{aligned}$$

De donde:

$$\begin{aligned}\widehat{\mathbf{S}}_1 \cdot \widehat{\mathbf{S}}_2 &= \frac{1}{2} [\widehat{S}^2 - \widehat{S}_1^2 - \widehat{S}_2^2] \\ &= \widehat{S}_{1x}\widehat{S}_{2x} + \widehat{S}_{1y}\widehat{S}_{2y} + \widehat{S}_{1z}\widehat{S}_{2z}\end{aligned}$$

esta expresión se puede modificar con el uso de los operadores escalera que se definen a continuación:

$$\begin{aligned}\widehat{S}_{1\pm} &= \widehat{S}_{1x} \pm i\widehat{S}_{1y} \\ \widehat{S}_{2\pm} &= \widehat{S}_{2x} \pm i\widehat{S}_{2y}\end{aligned}$$

Entonces

$$\begin{aligned}\widehat{S}_{1x} &= \frac{\widehat{S}_{1+} + \widehat{S}_{1-}}{2} \\ \widehat{S}_{2x} &= \frac{\widehat{S}_{2+} + \widehat{S}_{2-}}{2} \\ \widehat{S}_{1y} &= \frac{\widehat{S}_{1+} - \widehat{S}_{1-}}{2i} \\ \widehat{S}_{2y} &= \frac{\widehat{S}_{2+} - \widehat{S}_{2-}}{2i}\end{aligned}$$

Con esto:

$$\begin{aligned}\widehat{\mathbf{S}}_1 \cdot \widehat{\mathbf{S}}_2 &= \frac{1}{4} (\widehat{S}_{1+} + \widehat{S}_{1-})(\widehat{S}_{2+} + \widehat{S}_{2-}) - \frac{1}{4} (\widehat{S}_{2+} - \widehat{S}_{2-})(\widehat{S}_{2+} - \widehat{S}_{2-}) + \widehat{S}_{1z}\widehat{S}_{2z} \\ &= \frac{1}{2} (\widehat{S}_{1+}\widehat{S}_{2-} + \widehat{S}_{1-}\widehat{S}_{2+}) + \widehat{S}_{1z}\widehat{S}_{2z}\end{aligned}$$

Luego:

$$\begin{aligned}\widehat{S}^2 &= \widehat{S}_1^2 + \widehat{S}_2^2 + \widehat{S}_{1+} \widehat{S}_{2-} + \widehat{S}_{1-} \widehat{S}_{2+} + 2 \widehat{S}_{1z} \widehat{S}_{2z} \\ \widehat{S}_z &= \widehat{S}_{1z} + \widehat{S}_{2z}\end{aligned}$$

Aplicando en primer lugar \widehat{S}^2 a $|\chi_1\rangle = \alpha_1 \alpha_2$:

$$\widehat{S}^2 |\chi_1\rangle = (\widehat{S}_1^2 + \widehat{S}_2^2 + \widehat{S}_{1+} \widehat{S}_{2-} + \widehat{S}_{1-} \widehat{S}_{2+} + 2 \widehat{S}_{1z} \widehat{S}_{2z}) |\chi_1\rangle$$

Desarrollando por separado cada uno de los términos:

$$\begin{aligned}\widehat{S}_1^2 |\chi_1\rangle &= \widehat{S}_1^2 \alpha_1 \alpha_2 = \hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1\right) \alpha_1 \alpha_2 = \frac{3}{4} \hbar^2 \alpha_1 \alpha_2 = \frac{3}{4} \hbar^2 |\chi_1\rangle \\ \widehat{S}_2^2 |\chi_1\rangle &= \widehat{S}_2^2 \alpha_1 \alpha_2 = \frac{3}{4} \hbar^2 \alpha_1 \alpha_2 = \frac{3}{4} \hbar^2 |\chi_1\rangle \\ \widehat{S}_{1+} \widehat{S}_{2-} |\chi_1\rangle &= \widehat{S}_{1+} \widehat{S}_{2-} \alpha_1 \alpha_2 = \underbrace{\widehat{S}_{1+} \alpha_1}_0 \widehat{S}_{2-} \alpha_2 = 0\end{aligned}$$

ya que $\widehat{S}_{1+} \alpha_1 = 0$. de manera similar:

$$\begin{aligned}\widehat{S}_{1-} \widehat{S}_{2+} |\chi_1\rangle &= \widehat{S}_{1-} \widehat{S}_{2+} \alpha_1 \alpha_2 = \widehat{S}_{1-} \alpha_1 \underbrace{\widehat{S}_{2+} \alpha_2}_0 = 0 \\ 2 \widehat{S}_{1z} \widehat{S}_{2z} |\chi_1\rangle &= 2 \widehat{S}_{1z} \widehat{S}_{2z} \alpha_1 \alpha_2 = 2 \widehat{S}_{1z} \alpha_1 \widehat{S}_{2z} \alpha_2 \\ &= 2 \frac{1}{2} \hbar \frac{1}{2} \hbar \alpha_1 \alpha_2 = \frac{1}{2} \hbar^2 \alpha_1 \alpha_2 = \frac{1}{2} \hbar^2 |\chi_1\rangle\end{aligned}$$

Reemplazando los anteriores términos:

$$\widehat{S}^2 |\chi_1\rangle = \left(\frac{3}{4} \hbar^2 + \frac{3}{4} \hbar^2 + \frac{1}{2} \hbar^2\right) |\chi_1\rangle = 2 \hbar^2 |\chi_1\rangle$$

Por otra parte, la ecuación de valores propios de \widehat{S}^2 es:

$$\widehat{S}^2 |\chi_1\rangle = \hbar^2 s(s+1) |\chi_1\rangle$$

de modo que $s(s+1) = 2$. La única solución aceptable de esta ecuación es:

$$s = 1$$

Aplicando ahora \widehat{S}_z a $|\chi_1\rangle$:

$$\begin{aligned}\widehat{S}_z |\chi_1\rangle &= (\widehat{S}_{1z} + \widehat{S}_{2z}) \alpha_1 \alpha_2 = (\widehat{S}_{1z} \alpha_1) \alpha_2 + \alpha_1 (\widehat{S}_{2z} \alpha_2) \\ &= \frac{1}{2} \hbar \alpha_1 \alpha_2 + \alpha_1 \frac{1}{2} \hbar \alpha_2 = \hbar \alpha_1 \alpha_2 = \hbar |\chi_1\rangle\end{aligned}$$

Pero la ecuación de valores propios de \widehat{S}_z es:

$$\widehat{S}_z |\chi_1\rangle = \hbar m_s |\chi_1\rangle$$

Entonces:

$$m_s = 1$$

Procediendo de manera análoga con $|\chi_2\rangle$:

$$\widehat{S}^2 |\chi_2\rangle = (\widehat{S}_1^2 + \widehat{S}_2^2 + \widehat{S}_{1+} \widehat{S}_{2-} + \widehat{S}_{1-} \widehat{S}_{2+} + 2 \widehat{S}_{1z} \widehat{S}_{2z}) |\chi_2\rangle$$

Desarrollando por separado cada uno de los términos:

$$\widehat{S}_1^2 \beta_1 \beta_2 = \hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1\right) \beta_1 \beta_2 = \frac{3}{4} \hbar^2 \beta_1 \beta_2 = \frac{3}{4} \hbar^2 |\chi_2\rangle$$

$$\widehat{S}_2^2 \beta_1 \beta_2 = \frac{3}{4} \hbar^2 |\chi_2\rangle$$

$$\widehat{S}_{1+} \widehat{S}_{2-} \beta_1 \beta_2 = 0$$

ya que $\widehat{S}_{2-} \beta_2 = 0$. De manera similar:

$$\widehat{S}_{2+} \widehat{S}_{1-} \beta_1 \beta_2 = 0$$

$$2 \widehat{S}_{1z} \widehat{S}_{2z} \beta_1 \beta_2 = 2 \widehat{S}_{1z} \beta_1 \widehat{S}_{2z} \beta_2 = 2 \left(-\frac{\hbar}{2} \beta_1\right) \left(-\frac{\hbar}{2} \beta_2\right) = \frac{1}{2} \hbar^2 |\chi_2\rangle$$

Reemplazando los anteriores términos:

$$\widehat{S}^2 |\chi_2\rangle = \left(\frac{3}{4} \hbar^2 + \frac{3}{4} \hbar^2 + \frac{1}{2} \hbar^2\right) |\chi_2\rangle = 2 \hbar^2 |\chi_2\rangle$$

Al comparar con la ecuación de valores propios:

$$s = 1$$

Ahora con \widehat{S}_z :

$$\begin{aligned} \widehat{S}_z |\chi_2\rangle &= (\widehat{S}_{1z} + \widehat{S}_{2z}) \beta_1 \beta_2 = (\widehat{S}_{1z} \beta_1) \beta_2 + \beta_1 (\widehat{S}_{2z} \beta_2) \\ &= -\frac{1}{2} \hbar |\chi_2\rangle - \frac{1}{2} \hbar |\chi_2\rangle = -\hbar |\chi_1\rangle \end{aligned}$$

entonces

$$m_s = -1$$

Ahora, al aplicar \widehat{S}^2 a $|\chi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \beta_2 + \alpha_2 \beta_1)$:

$$\widehat{S}^2 |\chi_3\rangle = (\widehat{S}_1^2 + \widehat{S}_2^2 + \widehat{S}_{1+} \widehat{S}_{2-} + \widehat{S}_{2+} \widehat{S}_{1-} + 2 \widehat{S}_{1z} \widehat{S}_{2z}) |\chi_3\rangle$$

Desarrollando los términos anteriores:

$$\begin{aligned}\widehat{S}_1^2 |\chi_3\rangle &= \widehat{S}_1^2 \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \beta_2 + \alpha_2 \beta_1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\widehat{S}_1^2 \alpha_1) \beta_2 + (\widehat{S}_1^2 \beta_1) \alpha_2 \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{3}{4} \hbar^2 (\alpha_1 \beta_2) + \frac{3}{4} \hbar^2 (\beta_1 \alpha_2) \right] = \frac{3}{4} \hbar^2 |\chi_3\rangle\end{aligned}$$

$$\widehat{S}_2^2 |\chi_3\rangle = \widehat{S}_2^2 \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \beta_2 + \alpha_2 \beta_1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\alpha_1 (\widehat{S}_2^2 \beta_2) + \beta_1 (\widehat{S}_2^2 \alpha_2) \right] = \frac{3}{4} \hbar^2 |\chi_3\rangle$$

Ahora, recordando que

$$\widehat{S}_\pm |s, m_s\rangle = \hbar \sqrt{(s \mp m_s)(s \pm m_s + 1)} |s, m_s \pm 1\rangle$$

$$\begin{aligned}\widehat{S}_{1+} \beta_1 &= \widehat{S}_{1+} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \hbar \sqrt{\left(\frac{1}{2} - \left[-\frac{1}{2}\right]\right) \left(\frac{1}{2} + \left[-\frac{1}{2}\right] + 1\right)} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} + 1 \right\rangle \\ &= \hbar \sqrt{1 \cdot 1} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \hbar \alpha_1\end{aligned}$$

$$\widehat{S}_{1+} \alpha_1 = 0$$

$$\widehat{S}_{1-} \beta_1 = 0$$

$$\begin{aligned}\widehat{S}_{1-} \alpha_1 &= \widehat{S}_{1-} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \hbar \sqrt{\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right) \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + 1\right)} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - 1 \right\rangle \\ &= \hbar \sqrt{1 \cdot 1} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \hbar \beta_1\end{aligned}$$

se tiene:

$$\begin{aligned}\widehat{S}_{1+} \widehat{S}_{2-} |\chi_3\rangle &= \widehat{S}_{1+} \widehat{S}_{2-} \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\widehat{S}_{1+} \alpha_1) (\widehat{S}_{2-} \beta_2) + (\widehat{S}_{1+} \beta_1) (\widehat{S}_{2-} \alpha_2) \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\hbar \alpha_1 \hbar \beta_2 \right] = \frac{\hbar^2}{\sqrt{2}} \alpha_1 \beta_2\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\widehat{S}_{2+} \widehat{S}_{1-} |\chi_3\rangle &= \widehat{S}_{2+} \widehat{S}_{1-} \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\widehat{S}_{2+} \beta_2) (\widehat{S}_{1-} \alpha_1) + (\widehat{S}_{2+} \alpha_2) (\widehat{S}_{1-} \beta_1) \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\hbar \alpha_2 \hbar \beta_1 \right] = \frac{\hbar^2}{\sqrt{2}} \alpha_2 \beta_1\end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$(\widehat{S}_{1+} \widehat{S}_{2-} + \widehat{S}_{2+} \widehat{S}_{1-}) |\chi_3\rangle = \frac{\hbar^2}{\sqrt{2}} \alpha_1 \beta_2 + \frac{\hbar^2}{\sqrt{2}} \alpha_2 \beta_1$$

$$= \frac{\hbar^2}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2) = \hbar^2 |\chi_3\rangle$$

Por otra parte:

$$\begin{aligned} 2 \widehat{S}_{1z} \widehat{S}_{2z} |\chi_3\rangle &= 2 \widehat{S}_{1z} \widehat{S}_{2z} \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \beta_2 + \alpha_2 \beta_1) \\ &= \frac{2}{\sqrt{2}} (\widehat{S}_{1z} \alpha_1 \widehat{S}_{2z} \beta_2 + \widehat{S}_{1z} \beta_1 \widehat{S}_{2z} \alpha_2) \\ &= \frac{2}{\sqrt{2}} \left[\left(\frac{\hbar}{2} \alpha_1\right) \left(-\frac{\hbar}{2} \beta_2\right) + \left(-\frac{\hbar}{2} \beta_1\right) \left(\frac{\hbar}{2} \alpha_2\right) \right] \\ &= -\frac{\hbar^2}{2} |\chi_3\rangle \end{aligned}$$

De manera que:

$$\widehat{S}^2 |\chi_3\rangle = \left(\frac{3}{4} \hbar^2 + \frac{3}{4} \hbar^2 + \hbar^2 - \frac{1}{2} \hbar^2\right) |\chi_3\rangle = 2 \hbar^2 |\chi_3\rangle$$

y como

$$\widehat{S}^2 |\chi_3\rangle = \hbar^2 s(s+1) |\chi_3\rangle$$

Entonces:

$$s = 1$$

Aplicando ahora \widehat{S}_z :

$$\begin{aligned} \widehat{S}_z |\chi_3\rangle &= (\widehat{S}_{1z} + \widehat{S}_{2z}) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\widehat{S}_{1z} \alpha_1) \beta_2 + (\widehat{S}_{1z} \beta_1) \alpha_2 + \alpha_1 (\widehat{S}_{2z} \beta_2) + \beta_1 (\widehat{S}_{2z} \alpha_2) \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{\hbar}{2} \alpha_1 \beta_2 - \frac{\hbar}{2} \beta_1 \alpha_2 - \frac{\hbar}{2} \alpha_1 \beta_2 + \frac{\hbar}{2} \beta_1 \alpha_2 \right] = 0 \end{aligned}$$

entonces:

$$m_s = 0$$

Efectuando un procedimiento similar para $|\chi_4\rangle$, se llega a

$$\widehat{S}^2 |\chi_4\rangle = \widehat{S}^2 \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2) = 0$$

luego

$$s = 0$$

mientras que

$$\begin{aligned}\widehat{S}_z |\chi_4\rangle &= (\widehat{S}_{1z} + \widehat{S}_{2z}) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\widehat{S}_{1z} \alpha_1) \beta_2 - (\widehat{S}_{1z} \beta_1) \alpha_2 + \alpha_1 (\widehat{S}_{2z} \beta_2) - \beta_1 (\widehat{S}_{2z} \alpha_2) \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{\hbar}{2} \alpha_1 \beta_2 + \frac{\hbar}{2} \beta_1 \alpha_2 - \frac{\hbar}{2} \alpha_1 \beta_2 - \frac{\hbar}{2} \beta_1 \alpha_2 \right] = 0\end{aligned}$$

entonces:

$$m_s = 0$$

Ejemplo 3.4. Dos partículas idénticas de masa m y espín nulo se encuentran sometidas a la acción de un potencial armónico lineal

$$V(x_1, x_2) = \frac{1}{2} k (x_1^2 + x_2^2)$$

Además interactúan por medio de un potencial

$$V'(x_1, x_2) = \frac{1}{2} k (x_1 - x_2)^2$$

Tomando este potencial como perturbación calcúlense las energías de los dos primeros niveles del sistema en teoría de perturbaciones a primer orden.

Solución: El hamiltoniano del sistema es

$$\widehat{H} = \underbrace{\frac{\widehat{p}_1^2}{2m} + \frac{1}{2} k \widehat{x}_1^2 + \frac{\widehat{p}_2^2}{2m} + \frac{1}{2} k \widehat{x}_2^2}_{\widehat{H}_0} + \underbrace{\frac{1}{2} k (\widehat{x}_1 - \widehat{x}_2)^2}_{\widehat{H}'}$$

Estas partículas son bosones de espín cero $s_1 = 0$, $s_2 = 0$, entonces $m_{s_1} = 0$, $m_{s_2} = 0$. Los estados del sistema están descritos por funciones de onda completamente simétricas.

A orden cero (sistema no perturbado) se tiene, con $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ para la energía:

$$E_{n_1 n_2}^{(0)} = E_{n_1}^{(0)} + E_{n_2}^{(0)}$$

Para el estado base, con $n_1 + n_2 = 0 + 0 = 0$:

$$E_0^{(0)} = E_{0(1)}^{(0)} + E_{0(2)}^{(0)} = \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{1}{2} \hbar \omega = \hbar \omega$$

La función de onda ya simetrizada es:

$$\begin{aligned}\psi_0^{(0)}(x_1, x_2) &= \psi_0^{(0)}(x_1) \psi_0^{(0)}(x_2) \\ &= \sqrt{\frac{m\omega}{\pi \hbar}} e^{-\frac{m\omega}{\hbar}(x_1^2+x_2^2)}\end{aligned}$$

Para el primer estado excitado se tiene para la energía

$$\begin{aligned}E_1^{(0)} &= E_{0(1)}^{(0)} + E_{1(2)}^{(0)} \\ &= \hbar\omega(0 + \frac{1}{2}) + \hbar\omega(1 + \frac{1}{2}) = 2\hbar\omega \\ &= E_{1(1)}^{(0)} + E_{0(2)}^{(0)}\end{aligned}$$

y para la función de onda completamente simétrica bajo el intercambio de dos bosones escalares:

$$\psi_1^{(0)}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_0^{(0)}(x_1) \psi_1^{(0)}(x_2) + \psi_1^{(0)}(x_1) \psi_0^{(0)}(x_2)]$$

con

$$\begin{aligned}\psi_0^{(0)}(x_i) &= \left(\frac{m\omega}{\pi \hbar}\right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x_i^2} \\ \psi_1^{(0)}(x_i) &= \sqrt{2\pi} \left(\frac{m\omega}{\pi \hbar}\right)^{3/4} x_i e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x_i^2}\end{aligned}$$

La corrección a primer orden para la energía es:

$$E_n^{(0)} = \langle \psi_n^{(0)} | V' | \psi_n^{(0)} \rangle$$

donde

$$V'(x_1, x_2) = \frac{1}{2} k x_1^2 + \frac{1}{2} k x_2^2 - k x_1 x_2$$

A partir de las expresiones para \hat{x} y \hat{x}^2 en términos de \hat{a} y \hat{a}^\dagger , (Apéndice ??), se puede demostrar que:

$$\begin{aligned}\langle 0 | \hat{x} | 0 \rangle &= \langle 1 | \hat{x} | 1 \rangle = 0 \\ \langle 0 | \hat{x} | 1 \rangle &= \langle 1 | \hat{x} | 0 \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle 0 | \hat{x}^2 | 0 \rangle &= \frac{\hbar}{2m\omega} \\ \langle 1 | \hat{x}^2 | 1 \rangle &= \frac{3\hbar}{2m\omega} \\ \langle 0 | \hat{x}^2 | 1 \rangle &= \langle 1 | \hat{x}^2 | 0 \rangle = 0\end{aligned}$$

Así, para este sistema, la corrección a primer orden para el nivel fundamental es:

$$\begin{aligned}E_0^{(1)} &= \langle \psi_0^{(0)}(x_1, x_2) | \left(\frac{1}{2} k \hat{x}_1^2 + \frac{1}{2} k \hat{x}_2^2 - k \hat{x}_1 \hat{x}_2 \right) | \psi_0^{(0)}(x_1, x_2) \rangle \\ &= \langle \psi_0^{(0)}(x_1) \psi_0^{(0)}(x_2) | \left(\frac{1}{2} k \hat{x}_1^2 + \frac{1}{2} k \hat{x}_2^2 - k \hat{x}_1 \hat{x}_2 \right) | \psi_0^{(0)}(x_1) \psi_0^{(0)}(x_2) \rangle \\ &= \frac{1}{2} k \langle \psi_0^{(0)}(x_1) | \hat{x}_1^2 | \psi_0^{(0)}(x_1) \rangle \langle \psi_0^{(0)}(x_2) | \psi_0^{(0)}(x_2) \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} k \langle \psi_0^{(0)}(x_2) | \hat{x}_2^2 | \psi_0^{(0)}(x_2) \rangle \langle \psi_0^{(0)}(x_1) | \psi_0^{(0)}(x_1) \rangle \\ &\quad - k \langle \psi_0^{(0)}(x_1) | \hat{x}_1 | \psi_0^{(0)}(x_1) \rangle \langle \psi_0^{(0)}(x_2) | \hat{x}_2 | \psi_0^{(0)}(x_2) \rangle \\ &= \frac{1}{2} k \frac{\hbar}{2m\omega} + \frac{1}{2} k \frac{\hbar}{2m\omega} \\ &= \frac{k \hbar}{2m\omega}\end{aligned}$$

Ahora, para el siguiente nivel de energía:

$$\begin{aligned}E_1^{(1)} &= \langle \psi_1^{(0)}(x_1, x_2) | \left(\frac{1}{2} k \hat{x}_1^2 + \frac{1}{2} k \hat{x}_2^2 - k \hat{x}_1 \hat{x}_2 \right) | \psi_1^{(0)}(x_1, x_2) \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \psi_0^{(0)}(x_1) \psi_1^{(0)}(x_2) + \psi_1^{(0)}(x_1) \psi_0^{(0)}(x_2) | \left(\frac{1}{2} k \hat{x}_1^2 + \frac{1}{2} k \hat{x}_2^2 - k \hat{x}_1 \hat{x}_2 \right) \cdot \\ &\quad \frac{1}{\sqrt{2}} | \psi_0^{(0)}(x_1) \psi_1^{(0)}(x_2) + \psi_1^{(0)}(x_1) \psi_0^{(0)}(x_2) \rangle \\ &= \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2} k \frac{\hbar}{2m\omega} + \frac{1}{2} k \frac{3\hbar}{2m\omega} + \frac{1}{2} k \frac{\hbar}{2m\omega} + \frac{1}{2} k \frac{3\hbar}{2m\omega} \right. \\ &\quad \left. - k \left(\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} + \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \right) \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[k \frac{\hbar}{m\omega} + k \frac{\hbar}{m\omega} - k \frac{\hbar}{2m\omega} - k \frac{\hbar}{2m\omega} \right] \\ &= \frac{1}{2} \frac{k \hbar}{m\omega}\end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$\begin{aligned}E_0 &= E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \hbar \omega + \frac{\hbar k}{2m\omega} \\ E_1 &= E_1^{(0)} + E_1^{(1)} = 2\hbar \omega + \frac{\hbar k}{2m\omega}\end{aligned}$$

son las energías de los dos primeros niveles con corrección de primer orden. \square

EJERCICIOS 3.1.

1. Dos partículas idénticas de masa m y espín $\frac{1}{2}\hbar$ se encuentran sometidas a la acción de un potencial armónico lineal

$$V(x_1, x_2) = \frac{1}{2} k (x_1^2 + x_2^2)$$

Además, dichas partículas interactúan via el potencial

$$V'(x_1, x_2) = \frac{1}{2} k (x_1 - x_2)^2$$

Tomando este potencial como perturbación, calcúlense las energías de los dos primeros niveles del sistema en perturbaciones de primer orden.

2. En el ejercicio anterior calcule las energías de los dos primeros niveles del sistema en perturbaciones de primer orden, pero para la situación en tres dimensiones.

3.2. Principio variacional

Si se tiene un sistema mecano cuántico para el cual la solución de la ecuación de valores propios de \hat{H} no es conocida, es posible conocer la energía del estado fundamental E_0 usando un principio variacional.

Para calcular E_0 se elige una función integrable cuadrada, ψ , normalizada a la unidad, $\langle \psi | \psi \rangle = 1$, conocida como función de prueba. Para ello se utilizará el siguiente teorema.

Teorema 2. Existe un mínimo valor esperado de \hat{H} que se aproxima a E_0

$$E_0 \leq \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \equiv \langle H \rangle$$

Es decir, el valor de espectación de \hat{H} en el estado $|\psi\rangle$ (presumiblemente incorrecto) es un sobre-estimado de la energía del estado base. De hecho, si sucediera que $|\psi\rangle$ fuera uno de los estados excitados, entonces obviamente $\langle H \rangle$ excedería E_0 ; pero el teorema establece lo mismo para cualquier función arbitraria ψ .

Demostración. Las funciones propias de \hat{H} no son conocidas. Sin embargo ellas forman un conjunto completo ortonormal $\{|\psi_n\rangle\}$ y definen el espacio de Hilbert. Por lo tanto la función de prueba se puede expandir en esta base:

$$|\psi\rangle = \sum_n C_n |\psi_n\rangle$$

con $|\psi\rangle$, tal que

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad (3.17)$$

Como

$$\begin{aligned} \langle \psi | \psi \rangle &= 1 \\ &= \left\langle \sum_m C_m \psi_m \left| \sum_n C_n \psi_n \right. \right\rangle \\ &= \sum_m \sum_n C_m^* C_n \delta_{mn} \\ &= \sum_n C_n^* C_n \\ &= \sum_n |C_n|^2 \end{aligned}$$

Entonces

$$\sum_n |C_n|^2 = 1 \quad (3.18)$$

Calculando el valor esperado de \hat{H}

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle &= \left\langle \sum_m C_m \psi_m \left| \hat{H} \left| \sum_n C_n \psi_n \right. \right. \right\rangle \\ &= \left\langle \sum_m C_m \psi_m \left| \sum_n C_n \hat{H} \psi_n \right. \right\rangle \end{aligned}$$

usando (3.17)

$$\begin{aligned} &= \left\langle \sum_m C_m \psi_m \left| \sum_n C_n E_n \psi_n \right. \right\rangle \\ &= \sum_m \sum_n C_m^* C_n E_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle \\ &= \sum_m \sum_n C_m^* C_n E_n \delta_{mn} \\ &= \sum_n E_n |C_n|^2 \end{aligned}$$

La energía del estado base es la menor, entonces utilizando (3.18):

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_n E_n |C_n|^2 \geq E_0 \sum_n |C_n|^2 = E_0$$

luego

$$E_0 \leq \langle H \rangle$$

□

La función de prueba se elige de tal manera que dependa de un parámetro de prueba ajustable b ; o sea $\psi = \psi(b)$. Por lo tanto el valor esperado de \hat{H} será función de b , $\langle H \rangle = \langle H \rangle(b)$. Esto permite ajustar el valor esperado de \hat{H} , en particular se puede minimizar, esto es:

$$\delta \langle H \rangle = \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial b} \delta b = 0$$

El valor mínimo de $\langle H \rangle$ será cuando $\delta \langle H \rangle = 0$, allí $\langle H \rangle_{min}$ es cercano a E_0 :

$$\langle H \rangle_{min} = \langle H \rangle(b_{min}) \cong E_0$$

En general estamos interesados en conocer la energía E_j de un estado excitado j -ésimo, del sistema. Entonces se parte de una función de prueba ψ' de tal forma que

$$E_j \leq \langle H \rangle = \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle$$

Ejemplo 3.5. Encontrar por el método variacional la energía fundamental del oscilador armónico unidimensional partiendo de la función de prueba:

$$\psi(x) = A e^{-bx^2}$$

donde b es una constante o parámetro ajustable, y A una constante de normalización.

Solución: El hamiltoniano del sistema es

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

A se obtiene normalizando la función:

$$\begin{aligned} 1 = \langle \psi | \psi \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} A^* e^{-bx^2} A e^{-bx^2} dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} |A|^2 e^{-2bx^2} dx \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2bx^2} dx \\
&= |A|^2 \sqrt{\frac{\pi}{2b}}
\end{aligned}$$

de modo que

$$|A|^2 = \sqrt{\frac{2b}{\pi}}$$

luego

$$A = \left(\frac{2b}{\pi}\right)^{1/4}$$

de lo anterior se puede obtener

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-2bx^2} dx = \frac{1}{|A|^2} \quad (3.19)$$

Ahora se calculará $\langle H \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle$, calculando primero $\langle T \rangle$ tenemos:

$$\begin{aligned}
\langle T \rangle &= \langle \psi | \frac{\hat{p}^2}{2m} | \psi \rangle \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m} |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-bx^2} \frac{d^2}{dx^2} e^{-bx^2} dx \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m} |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-bx^2} \frac{d}{dx} (-2bx e^{-bx^2}) dx \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m} |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-bx^2} [-2be^{-bx^2} + 4b^2 x^2 e^{-bx^2}] dx \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m} |A|^2 \left[-2b \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2bx^2} dx + 4b^2 \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-2bx^2} dx \right]
\end{aligned}$$

usando (3.19)

$$\langle T \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} |A|^2 \left[-\frac{2b}{|A|^2} + 4b^2 \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-2bx^2} dx \right]$$

la última integral se evalúa por partes:

$$u = x \quad dv = x e^{-2bx^2} dx$$

$$du = dx \quad v = -\frac{1}{4b} e^{-2bx^2}$$

Con esto

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-2bx^2} dx &= \int_{-\infty}^{\infty} x x e^{-2bx^2} dx \\ &= -\frac{x}{4b} e^{-2bx^2} \Big|_{-\infty}^{\infty} + \frac{1}{4b} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2bx^2} dx \\ &= \frac{1}{4b|A|^2} \end{aligned}$$

de modo que

$$\begin{aligned} \langle T \rangle &= -\frac{\hbar^2}{2m} |A|^2 \left[\frac{-2b}{|A|^2} + \frac{4b^2}{4b|A|^2} \right] \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} [-2b + b] \\ &= \frac{\hbar^2 b}{2m} \end{aligned}$$

Ahora para el valor esperado de \hat{V}

$$\begin{aligned} \langle V \rangle &= \langle \psi | \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{x}^2 | \psi \rangle \\ &= \frac{1}{2} m\omega^2 |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-bx^2} x^2 e^{-bx^2} dx \\ &= \frac{1}{2} m\omega^2 |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-2bx^2} dx \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2} m\omega^2 |A|^2 \frac{1}{4b|A|^2} \\
 &= \frac{1}{2} m\omega^2 \frac{1}{4b} \\
 &= \frac{m\omega^2}{8b}
 \end{aligned}$$

Por lo tanto el valor esperado de la energía es:

$$\langle H \rangle = \frac{\hbar^2 b}{2m} + \frac{m\omega^2}{8b}$$

luego

$$\frac{d\langle H \rangle}{db} = \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{m\omega^2}{8b^2}$$

para que $\langle H \rangle$ sea mínimo

$$\frac{\hbar^2}{2m} = \frac{m^2\omega^2}{8b^2}$$

de donde

$$b^2 = \frac{m^2\omega^2}{4\hbar^2}$$

por lo tanto

$$b_{crit} = \pm \frac{m\omega}{2\hbar}$$

la segunda derivada es:

$$\frac{d^2\langle H \rangle}{db^2} = \frac{m\omega^2}{4b^3}$$

para que sea mayor que cero se debe tomar

$$b_{min} = \frac{m\omega}{2\hbar}$$

Entonces el mínimo valor esperado de la energía es:

$$\begin{aligned}
 \langle H \rangle_{min} &= \langle H \rangle (b_{min}) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{m\omega}{2\hbar} + \frac{m\omega^2}{8} \frac{2\hbar}{m\omega} \\
 &= \frac{\hbar\omega}{4} + \frac{\hbar\omega}{4}
 \end{aligned}$$

$$= \frac{\hbar\omega}{2}$$

Para el oscilador armónico

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

luego

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$$

en este caso

$$\langle H \rangle_{min} = E_0$$

la función de prueba con $A = \left(\frac{2b}{\pi}\right)^{1/4}$ y $b = \frac{m\omega}{2\hbar}$ es

$$\psi(x) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/4} \left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$$

□

Ejemplo 3.6. Encontrar la energía del estado fundamental para el átomo de hidrógeno eligiendo como función de prueba:

$$\psi(r) = A e^{-\frac{b}{a}r}$$

con a el radio de Bohr y b un parámetro ajustable.

Solución: El hamiltoniano del sistema es:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

Como la parte angular de la función de onda del átomo de hidrógeno ya está normalizada, se tiene:

$$\begin{aligned} 1 = \langle \psi | \psi \rangle &= |A|^2 \int d\vec{r} \left[e^{-\frac{b}{a}r} e^{-\frac{b}{a}r} \right] \\ &= |A|^2 \int_0^\infty dr r^2 e^{-\frac{2b}{a}r} \end{aligned}$$

$$= |A|^2 \frac{2}{\left(\frac{2b}{a}\right)^3}$$

entonces

$$|A|^2 = \frac{4b^3}{a^3}$$

en lo anterior se utilizó $d\vec{r} = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$ y para realizar la integral se tuvo en cuenta que:

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-cx} dx = \frac{n!}{c^{n+1}}$$

El valor esperado para \hat{T} será:

$$\langle T \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} |A|^2 \int_0^{\infty} e^{-\frac{b}{a}r} \nabla_r^2 e^{-\frac{b}{a}r} r^2 dr$$

con

$$\nabla_r^2 = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right)$$

luego:

$$\nabla_r^2 e^{-\frac{b}{a}r} = \frac{1}{r^2} \left[-2r \left(\frac{b}{a} \right) e^{-\frac{b}{a}r} + r^2 \left(\frac{b}{a} \right)^2 e^{-\frac{b}{a}r} \right]$$

entonces

$$\langle T \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} |A|^2 \left[-\frac{2b}{a} \int_0^{\infty} r e^{-\frac{2b}{a}r} dr + \left(\frac{b}{a} \right)^2 \int_0^{\infty} r^2 e^{-\frac{2b}{a}r} dr \right]$$

y para el valor esperado de \hat{V} tenemos

$$\begin{aligned} \langle V \rangle &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} |A|^2 \int_0^{\infty} e^{-\frac{b}{a}r} \frac{1}{r} e^{-\frac{b}{a}r} r^2 dr \\ &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} |A|^2 \int_0^{\infty} r e^{-\frac{2b}{a}r} dr \end{aligned}$$

utilizando

$$\int_0^{\infty} r e^{-\frac{2br}{a}} dr = \frac{1}{\left(\frac{2b}{a}\right)^2} = \frac{1}{4} \frac{a^2}{b^2}$$

se tiene

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= -\frac{\hbar^2}{2m} |A|^2 \left(-\frac{2b}{a} \frac{1}{4} \left(\frac{a}{b}\right)^2 + \left(\frac{b}{a}\right)^2 \frac{1}{4} \left(\frac{a}{b}\right)^3 \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} |A|^2 \left(\frac{1}{4} \left(\frac{a}{b}\right)^2 \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{4b^3}{a^3} \left(-\frac{2a}{4b} + \frac{a}{4b} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{4b^3}{a^3} \left(\frac{a^2}{4b^2} \right) \\ &= \frac{\hbar^2 b^2}{2ma^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{b}{a} \end{aligned}$$

ahora si se minimiza este valor esperado

$$\frac{d\langle H \rangle}{db} = \frac{\hbar^2 b}{ma^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} = 0$$

o sea

$$\frac{\hbar^2 b}{ma^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a}$$

entonces

$$b_{\text{crítico}} = \frac{mae^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}$$

Teniendo en cuenta que $a = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{me^2}$, entonces $b_{\text{crítico}} = 1$.

Como la segunda derivada de $\langle H \rangle$ es

$$\frac{d^2\langle H \rangle}{db^2} = \frac{\hbar^2}{ma^2} > 0$$

entonces

$$\langle H \rangle (b_{\text{cri}}) = \langle H \rangle_{\text{min}}$$

y

$$\begin{aligned}
 \langle H \rangle_{min} &= \frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{m^2 a^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0 \hbar)^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \frac{mae^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \\
 &= \frac{me^4}{2\hbar^2(4\pi\epsilon_0)^2} - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m}{\hbar^2} \\
 &= \frac{me^4}{\hbar^2(4\pi\epsilon_0)^2} \left(\frac{1}{2} - 1 \right) \\
 &= - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{me^4}{2\hbar^2} \\
 &= \langle H \rangle_0
 \end{aligned}$$

de la solución del átomo de hidrógeno

$$E_n = - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

por lo tanto en este caso se tiene

$$E_0 = \langle H \rangle_0$$

La igualdad, como en el ejemplo anterior, se tiene debido a la escogencia particular que se hizo de la función de prueba. \square

El método es realmente útil cuando se aplica a problemas de más de una partícula.

3.2.1. Átomo de dos electrones

Se encontrarán las energías del estado fundamental y el primer nivel excitado del átomo de dos electrones, resolviendo el problema usando el método de teoría de perturbaciones y comparando los resultados con los obtenidos usando el método variacional.

El hamiltoniano del átomo de dos electrones es:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{Z}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_1} - \frac{Z}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_2} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

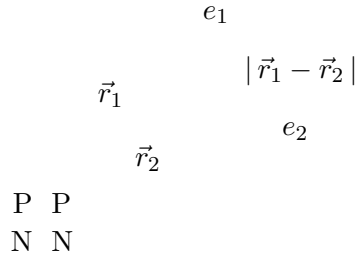


FIGURA 3.3. Átomo de dos electrones

3.2.1.1. Tratamiento perturbativo

El hamiltoniano se puede escribir como:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'$$

donde

$$\hat{H}^0 = \hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_2}$$

y

$$\hat{H}' = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

El hamiltoniano sin perturbar \hat{H}^0 del sistema se ha definido como la suma de dos hamiltonianos tipo átomo hidrogenoide, de la forma:

$$\hat{H}_i^0 = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

con $i=1,2$.

Para usar el método se parte de la solución de la ecuación de valores propios:

$$\hat{H}^0 \psi^{(0)} = E^{(0)} \psi^{(0)}$$

Sin considerar inicialmente los grados de libertad internos, las funciones propias toman la forma:

$$\psi_{n_1 l_1 m_1 n_2 l_2 m_2}^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{n_1 l_1 m_1}^{(0)}(\vec{r}_1) \psi_{n_2 l_2 m_2}^{(0)}(\vec{r}_2)$$

y los valores propios de energía son:

$$E^{(0)} = E_{n_1 n_2}^{(0)} = E_{n_1}^{(0)} + E_{n_2}^{(0)}$$

Siendo $\psi_{n_1 l_1 m_1}^{(0)}(\vec{r}_1)$, $\psi_{n_2 l_2 m_2}^{(0)}(\vec{r}_2)$, $E_{n_1}^{(0)}$ y $E_{n_2}^{(0)}$ los estados propios y los valores propios de las ecuaciones de valores propios:

$$H_i^{(0)} \psi_{n_i l_i m_i}^{(0)}(\vec{r}_i) = E_{n_i}^{(0)} \psi_{n_i l_i m_i}^{(0)}(\vec{r}_i)$$

con $i=1,2$.

donde:

$$E_{n_i}^{(0)} = - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{Z^2 e^4 m}{2\hbar^2} \frac{1}{n_i^2}$$

con $n_i = 1, 2, \dots$

El estado fundamental del átomo de dos electrones corresponde al estado de menor energía, o sea para $n_1 = n_2 = 1$, es decir:

$$E_0^{(0)} E_{11}^{(0)} = E_1^{(0)} + E_1^{(0)} = - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{Z^2 e^4 m}{\hbar^2} = -2Z^2 (13,6 \text{ eV})$$

para el átomo de Helio $Z = 2$

$$E_0^{(0)} = E_{11}^{(0)} = 2(2)^2 (-13,6 \text{ eV}) = -108,8 \text{ eV}$$

y la función de onda que describe este estado es:

$$\psi_0^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{100}^{(0)}(\vec{r}_1) \psi_{100}^{(0)}(\vec{r}_2)$$

siendo

$$\psi_{100}^{(0)}(\vec{r}_i) = \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \frac{2e^{-\frac{Zr_i}{a}}}{\sqrt{4\pi}}$$

con

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2}$$

Es decir

$$\psi_0^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \left(\frac{Z}{a} \right)^3 \frac{e^{-\frac{Zr_1}{a}} e^{-\frac{Zr_2}{a}}}{\pi}$$

Puesto que los dos electrones son idénticos, la función de onda que describa los dos electrones debe ser una función de onda antisimétrica bajo el intercambio de coordenadas espaciales y de espín de los electrones. Luego una descripción adecuada del estado fundamental es:

$$\psi_0^{(0)}(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2) = \psi_0^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi(\sigma_1, \sigma_2)$$

Donde $\psi_0^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{100}^{(0)}(\vec{r}_1)\psi_{100}^{(0)}(\vec{r}_2)$ es función par y simétrica bajo el intercambio de los dos electrones y, $\chi(\sigma_1, \sigma_2) = \chi_4(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 - \beta_2\alpha_1)$ es impar y antisimétrica bajo el intercambio de los dos electrones. Como consecuencia la función $\psi_0^{(0)}(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2)$ es impar y antisimétrica.

Para el primer estado excitado, se tienen dos posibilidades ya que sin perturbación los estados son degenerados en energía. Las dos posibilidades son:

$$n_1 = 2; n_2 = 1 \quad \text{ó} \quad n_1 = 1; n_2 = 2$$

de modo que

$$\begin{aligned} E_{12}^{(0)} &= E_2^{(0)} + E_1^{(0)} = E_1^{(0)} + E_2^{(0)} = 4(-13,6 \text{ eV}) + 4\left(-\frac{13,6}{4} \text{ eV}\right) \\ &= -68 \text{ eV} \end{aligned}$$

La función de onda para el primer estado excitado (antisimétrica) se puede tomar de cuatro maneras:

$$\begin{aligned} \psi_{12}^{(0)+\text{singlete}}(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2) &= \psi_{12}^{(S)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi_4^A(\sigma_1, \sigma_2) \\ \psi_{12}^{(0)-\text{triplete}}(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2) &= \psi_{12}^{(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \begin{cases} \chi_1^{(S)}(\sigma_1, \sigma_2) \\ \chi_2^{(S)}(\sigma_1, \sigma_2) \\ \chi_3^{(S)}(\sigma_1, \sigma_2) \end{cases} \end{aligned}$$

La función de onda simétrica respecto a la coordenada de posición es:

$$\psi_{12}^{(1)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{100}^{(0)}(\vec{r}_1)\psi_{21m}^{(0)}(\vec{r}_2) + \psi_{100}^{(0)}(\vec{r}_2)\psi_{21m}^{(0)}(\vec{r}_1)]$$

Esto es sin perturbación, pero existe un término perturbativo

$$\hat{H}' = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

Corrección de primer orden a la energía del nivel fundamental

$$\begin{aligned} E_{11}^{(1)} &= \langle \psi_{11}^{(0)} | \hat{H}' | \psi_{11}^{(0)} \rangle \\ &= \iint \chi_4^*(\sigma_1, \sigma_2)\chi_4(\sigma_1, \sigma_2)d\sigma_1 d\sigma_2 \end{aligned} \tag{3.20}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \psi_{100}^*(\vec{r}_1) \psi_{100}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_{100}(\vec{r}_1) \psi_{100}(\vec{r}_2) \\
&= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \left(\frac{Z}{a}\right)^3 \frac{e^{-\frac{Zr_1}{a}} e^{-\frac{Zr_2}{a}}}{\pi} \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \left(\frac{Z}{a}\right)^3 \\
& \quad \frac{e^{-\frac{Zr_1}{a}} e^{-\frac{Zr_2}{a}}}{\pi} \vec{r}_1 \vec{r}_2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\Omega_1 d\Omega_2
\end{aligned} \tag{3.21}$$

donde

$$d\Omega = \text{sen } \theta d\theta d\phi$$

Usando el teorema de adición de los armónicos esféricos:²

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{1}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_{lm}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{lm}^*(\theta_2, \phi_2)$$

Teniendo en cuenta que

$$\begin{aligned}
\int Y_{lm}(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) d\Omega &= \delta_{ll'} \delta_{mm'} \\
\int Y_{lm}(\theta, \phi) Y_{00}(\theta, \phi) d\Omega &= \delta_{l0} \delta_{m0}
\end{aligned}$$

con $Y_{00} = \frac{1}{4\pi}$ se tiene

$$\frac{1}{4\pi} \int Y_{lm}(\theta, \phi) d\Omega = \delta_{l0} \delta_{m0}$$

por lo tanto

$$\int Y_{lm}(\theta, \phi) d\Omega = \sqrt{4\pi} \delta_{l0} \delta_{m0}$$

con esto

$$\begin{aligned}
\int Y_{lm}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{lm}^*(\theta_2, \phi_2) d\Omega_1 d\Omega_2 &= \int Y_{lm}^*(\theta_1, \phi_1) d\Omega_1 \int Y_{lm}^*(\theta_2, \phi_2) d\Omega_2 \\
&= \sqrt{4\pi} \delta_{l0} \delta_{m0} \sqrt{4\pi} \delta_{l0} \delta_{m0}
\end{aligned}$$

²en el apéndice F se explica otro método para el cálculo de la integral (3.21).

$$= 4\pi\delta_{l0}\delta_{m0}$$

Usando todo lo anterior:

$$\begin{aligned} E_{11}^{(1)} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z}{a}\right)^6 \frac{e^2}{\pi^2} (4\pi)^2 \iint e^{-\frac{2Zr_1}{a}} r_1^2 e^{-\frac{2Zr_2}{a}} r_2^2 \frac{r_{\leq}^0}{r_{\geq}^1} dr_1 dr_2 \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z}{a}\right)^6 4^2 e^2 \int_0^\infty dr_1 \left[\int_0^{r_1} r_2^2 dr_2 \frac{1}{r_1} r_1^2 e^{-\frac{2Zr_1}{a}} e^{-\frac{2Zr_2}{a}} \right. \\ &\quad \left. + \int_{r_1}^\infty r_2^2 dr_2 \frac{1}{r_2} r_1^2 e^{-\frac{2Zr_1}{a}} e^{-\frac{2Zr_2}{a}} \right] \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z}{a}\right)^6 4^2 e^2 \left[\int_0^\infty dr_1 r_1 e^{-\frac{2Zr_1}{a}} \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 e^{-\frac{2Zr_2}{a}} \right. \\ &\quad \left. + \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-\frac{2Zr_1}{a}} \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 e^{-\frac{2Zr_2}{a}} \right] \end{aligned}$$

Evaluación de las integrales:

$$\begin{aligned} \int r^2 e^{-\frac{2Zr}{a}} dr &= \left[-\frac{r^2 a}{2Z} - 2r \left(\frac{a}{2Z}\right)^2 - 2 \left(\frac{a}{2Z}\right)^3 \right] e^{-\frac{2Zr}{a}} \\ &= -\left(\frac{a}{2Z}\right)^3 \left[\left(\frac{2Zr}{a}\right)^2 + \frac{4rZ}{a} + 2 \right] e^{-\frac{2Zr}{a}} \\ \int r e^{-\frac{2Zr}{a}} dr &= \left[-\frac{ra}{2Z} - \left(\frac{a}{2Z}\right)^2 \right] e^{-\frac{2Zr}{a}} \\ &= -\left(\frac{a}{2Z}\right)^2 \left[\frac{2rZ}{a} + 1 \right] e^{-\frac{2Zr}{a}} \\ \int_0^{r_1} r^2 e^{-\frac{2Zr}{a}} dr &= -\left(\frac{a}{2z}\right)^3 \left[\left(r_1^2 \left(\frac{2Z}{a}\right)^2 + 2r_1 \frac{2Z}{a} + 2 \right) e^{-\frac{2Zr_1}{a}} - 2 \right] \\ &= -\frac{a}{2Z} r_1^2 e^{-\frac{2Zr_1}{a}} - 2r_1 \left(\frac{a}{2Z}\right)^2 e^{-\frac{2Zr_1}{a}} + 2 \left(\frac{a}{2Z}\right)^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \int_{r_1}^{\infty} r e^{-\frac{2Zr}{a}} dr &= -\left(\frac{a}{2Z}\right)^2 \left[0 + \left(-r_1 \frac{2Z}{a} - 1\right) e^{-\frac{2Zr_1}{a}}\right] \\ &= \frac{a}{2Z} e^{-\frac{2Zr_1}{a}} + \left(\frac{a}{2Z}\right)^2 e^{-\frac{2Zr_1}{a}} \end{aligned}$$

Reemplazando:

$$\begin{aligned} E_{11}^{(1)} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z}{a}\right)^6 4^2 e^2 \left[-\frac{a}{2Z} \int_0^{\infty} r_1^3 e^{-\frac{4Zr_1}{a}} dr_1 - 2 \left(\frac{a}{2Z}\right)^2 \int_0^{\infty} r_1^2 e^{-\frac{4Zr_1}{a}} dr_1 \right. \\ &\quad - \left(\frac{a}{2Z}\right)^3 \int_0^{\infty} r_1 e^{-\frac{4Zr_1}{a}} dr_1 + 2 \left(\frac{a}{2Z}\right)^3 \int_0^{\infty} r_1 e^{-\frac{2Zr_1}{a}} dr_1 \\ &\quad \left. + \frac{a}{2Z} \int_0^{\infty} r_1^3 e^{-\frac{4Zr_1}{a}} dr_1 + \left(\frac{a}{2Z}\right)^2 \int_0^{\infty} r_1^2 e^{-\frac{4Zr_1}{a}} dr_1 \right] \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z}{a}\right)^6 4^2 e^2 \left[-\left(\frac{a}{2Z}\right)^2 \int_0^{\infty} r_1^2 e^{-\frac{4Zr_1}{a}} dr_1 \right. \\ &\quad \left. - 2 \left(\frac{a}{2Z}\right)^3 \int_0^{\infty} r_1 e^{-\frac{4Zr_1}{a}} dr_1 + 2 \left(\frac{a}{2Z}\right)^3 \int_0^{\infty} r_1 e^{-\frac{2Zr_1}{a}} dr_1 \right] \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z}{a}\right)^6 4^2 e^2 \left[-\left(\frac{a}{2Z}\right)^2 \left(-\frac{1}{2^3} \left(\frac{a}{2Z}\right)^3 (2)\right) \right. \\ &\quad \left. - 2 \left(\frac{a}{2Z}\right)^3 \left(\left(\frac{a}{2Z}\right)^2 \frac{1}{2^2}\right) + 2 \left(\frac{a}{2Z}\right)^3 \left(\frac{a}{2Z}\right)^2 \right] \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z}{a}\right)^6 4^2 e^2 \left[\left(\frac{a}{2Z}\right)^5 \frac{1}{4} - \frac{1}{2} \left(\frac{a}{2Z}\right)^5 + 2 \left(\frac{a}{2Z}\right)^5 \right] \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z}{a}\right)^6 4^2 e^2 \left(\frac{5}{4} \left(\frac{a}{2Z}\right)^5\right) \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} e^2 \left(\frac{Z}{a}\right)^5 \frac{5}{8} = \frac{5}{8} e^2 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} Z \frac{me^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \end{aligned}$$

$$= \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{e^4 Z m}{\hbar^2} \frac{5}{8} = \frac{5}{8} 4(13,6 \text{ eV})$$

$$E_{11}^{(1)} = 3,4 \text{ eV}$$

Entonces la energía del estado fundamental corregida a primer orden es:

$$\begin{aligned} E_{11} &= E_{11}^{(0)} + E_{11}^{(1)} \\ &= -108,8 \text{ eV} + 34 \text{ eV} \\ E_{11}^{(pert)} &= -74,8 \text{ eV} \end{aligned}$$

experimentalmente el valor de esta energía es

$$E_{11}^{(exp)} = -78,975 \text{ eV}$$

Se observa una discrepancia entre los dos valores. Físicamente se puede atribuir esta diferencia al hecho que la perturbación no es pequeña, se observa que $E_0^{(0)} \approx E_0^{(1)}$, lo cual hace que la teoría de perturbaciones no trabaje muy bien.

Corrección de primer orden al primer nivel de energía excitado

$$E_{12}^{(1)} = \langle \psi_{12}^{(0)} | \hat{H}' | \psi_{12}^{(0)} \rangle$$

El hamiltoniano de perturbación conmuta con \hat{L}_z

$$[\hat{H}', \hat{L}_z] = \hat{0}$$

por lo tanto el problema es independiente del número cuántico m . Entonces basta considerar la función de onda como:

$$\psi_{12}^{(0)\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{100}^{(0)}(\vec{r}_1) \psi_{210}^{(0)}(\vec{r}_2) \pm \psi_{100}^{(0)}(\vec{r}_2) \psi_{210}^{(0)}(\vec{r}_1)]$$

donde los supraindices \pm notan singlete o triplete. Entonces la corrección de primer orden es:

$$\begin{aligned} E_{12}^{(1)} &= \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 [\psi_{100}^{(0)}(\vec{r}_1) \psi_{210}^{(0)}(\vec{r}_2) \pm \psi_{210}^{(0)}(\vec{r}_1) \psi_{100}^{(0)}(\vec{r}_2)] \\ &\quad \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} [\psi_{100}^{(0)}(\vec{r}_1) \psi_{210}^{(0)}(\vec{r}_2) \pm \psi_{210}^{(0)}(\vec{r}_1) \psi_{100}^{(0)}(\vec{r}_2)] \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 |\psi_{100}^{(0)}(\vec{r}_1)|^2 |\psi_{210}^{(0)}(\vec{r}_2)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \end{aligned}$$

$$\pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \psi_{100}^*(\vec{r}_1) \psi_{210}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_{210}(\vec{r}_1) \psi_{100}(\vec{r}_2)$$

El primer término tiene la forma de una interacción electrostática entre dos electrones independientes. El segundo término tiene su origen en el principio de exclusión de Pauli y su signo depende de si el estado tiene espín $s = 0$ o $s = 1$. Así, debido a la contribución de intercambio, los términos singlete y triplete ya no son degenerados. En general:

$$\begin{aligned} E_{12}^{(1)} &= J_{nl} \pm K_{nl} \\ &= J_{nl} - \frac{1}{2}(1 + \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2)K_{nl} \end{aligned}$$

El efecto de las integrales J_{nl} será desdoblar el primer nivel excitado, y luego las K_{nl} desdoblan a cada uno de los anteriores.

La notación para los estados asociados a cada nivel, corregidos es $^{2s+1}L_j$, donde $2s + 1$ es la multiplicidad del estado, L el momento angular orbital, j el momento angular total.

Por ejemplo para el estado fundamental:

$$\begin{aligned} n_1 &= 1 & n_2 &= 1 \\ l_1 &= 0 & l_2 &= 0 \\ m_{s_1} &= -\frac{1}{2} & m_{s_2} &= \frac{1}{2} \\ s_1 &= \frac{1}{2} & s_2 &= \frac{1}{2} \\ m_s &= m_{s_1} + m_{s_2} = 0 \end{aligned}$$

como

$$-s \leq m_s \leq s$$

y

$$\left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right| \leq s \leq \left| \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right|$$

entonces

$$s = 0$$

y

$$L = l_1 + l_2 = 0$$

$$|L - s| \leq j \leq |L + s|$$

$$0 \leq j \leq 0$$

entonces $j = 0$, luego

$$2s + 1 = 1 \quad L = 0 \equiv S \quad j = 0$$

por lo tanto el estado asociado al nivel fundamental se nota 1S_0 . En otras palabras para el primer nivel de energía corregido a primer orden se tiene el estado 1S_0 ; sin corregir era $1s2s$. La función de onda antisimétrica se forma con χ_4 que es la única antisimétrica.

Para el primer nivel excitado se tiene

$$n_1 = 1 \quad n_2 = 2$$

ó

$$n_1 = 2 \quad n_2 = 1$$

para $n = 2$, se tienen $l = 0, 1$.

Por lo tanto sin perturbación se nota este estado

$$\begin{aligned} 1s 2s &\rightarrow l_1 = 0 & l_2 = 0 \\ 1s 2p &\rightarrow l_1 = 0 & l_2 = 1 \end{aligned}$$

para el primer caso

$$\begin{aligned} n_1 &= 1 & n_2 &= 2 \\ l_1 &= 0 & l_2 &= 0 \\ m_{l_1} &= 0 & m_{l_2} &= 0 \\ s_1 &= \frac{1}{2} & s_2 &= \frac{1}{2} \end{aligned}$$

$$|s_1 - s_2| \leq s \leq s_1 + s_2$$

entonces

$$0 \leq s \leq 1$$

s puede tomar los dos valores pues

$$m_s = m_{s_1} + m_{s_2} = 0, \pm 1$$

y

$$-s \leq m_s \leq s$$

si $s = 0$

$$2s + 1 = 1$$

como

$$L = l_1 + l_2 = 0$$

entonces

$$j = L + S = 0$$

Luego la notación para el estado asociado es 1S_0 .

Cuando $s = 1$, $2s + 1 = 3$, $j = L + s = 0 + 1 = 1$ entonces la notación es 3S_1 .

Para el segundo caso

$$l_1 = 0 \quad l_2 = 1 \quad L = 1$$

si

$$l_1 = 0$$

entonces

$$m_{l_1} = 0$$

y si

$$l_2 = 1$$

entonces

$$m_{l_1} = -1, 0, 1$$

también hay dos posibilidades para $s = 0, 1$

Para $s = 0$

$$2s + 1 = 1$$

$$L = 1 \equiv P$$

$$j = L + s = 1$$

$$|L - s| \leq j \leq l + s$$

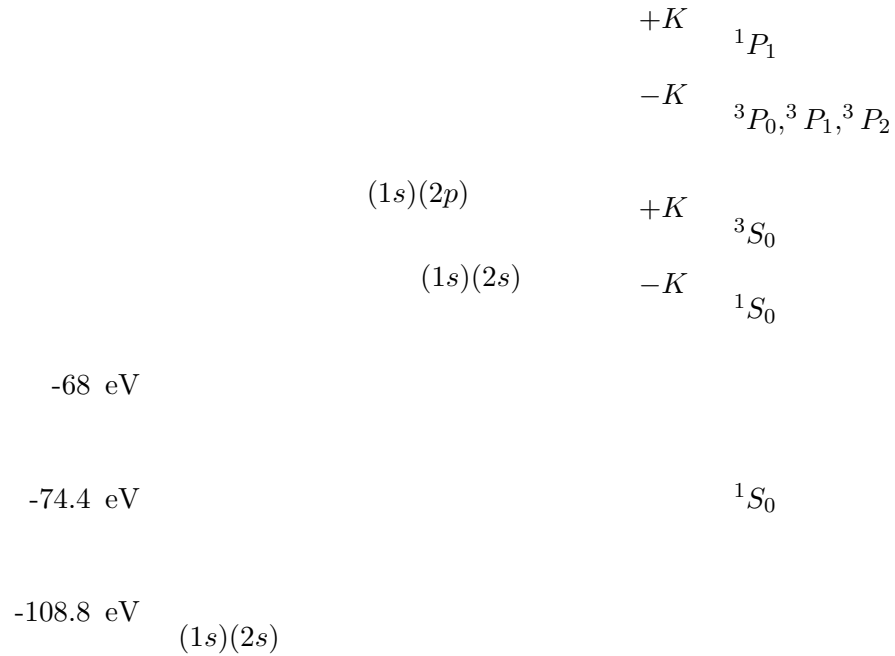


FIGURA 3.4. Diagrama de energía para el átomo de dos electrones, según el método de perturbaciones.

$$1 \leq j \leq 1$$

entonces la notación es 1P_1 .

Para $s = 1$

$$\begin{aligned} 2s + 1 &= 3 \\ |L - s| &\leq j \leq L + s \\ 0 &\leq j \leq 2 \end{aligned}$$

luego

$$j = 0, 1, 2$$

por lo tanto la notación es $^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, el diagrama de energía será entonces el mostrado en la figura 3.4.

3.2.1.2. Tratamiento variacional (para el estado fundamental)

Se toma como función de prueba

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2)$$

El sistema está descrito de modo que la ecuación de valores propios que describe a cada electrón está dada por:

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^* e^2}{r} \right) \psi_{100}(\vec{r}) = \epsilon_1 \psi_{100}(\vec{r})$$

O sea, se considera que hay un Z^* efectivo debido al apantallamiento ocasionado por la repulsión entre los electrones. Este apantallamiento surge debido a la densidad de probabilidad del otro electrón. Z^* será el parámetro de ajuste. La situación se ilustra en la figura 3.5.

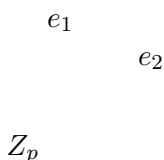


FIGURA 3.5. Átomo de dos electrones

Se reemplaza por un núcleo de carga efectiva Z^* con un electrón alrededor de él (figura 3.6).

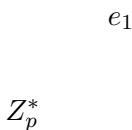


FIGURA 3.6. Núcleo de carga efectiva Z^*

ϵ_1 es la energía fundamental de un átomo hidrogenoide

$$\epsilon_1 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^{*2} e^2}{2a}$$

donde a es el radio de Bohr. $\psi_{100}(\vec{r})$ será

$$\psi_{100}(\vec{r}) = \left(\frac{Z^*3}{\pi a^3} \right)^{1/2} e^{-\frac{Z^*r}{a}}$$

$\psi_{100}(\vec{r})$ está normalizada a 1 y por lo tanto la función de prueba también:

$$\iint \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = 1$$

El valor esperado de la energía será:

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi_{100} \psi_{100} | \hat{H} | \psi_{100} \psi_{100} \rangle \\ &= \int \psi_{100}^*(\vec{r}_1) \psi_{100}^*(\vec{r}_2) \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_1} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right] \psi_{100}(\vec{r}_1) \psi_{100}(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= I_1 + I_2 + I_3 \end{aligned}$$

Donde:

$$\begin{aligned} I_1 &= \int \psi_{100}^*(\vec{r}_1) \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_1} \right] \psi_{100}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \int \psi_{100}^*(\vec{r}_2) \psi_{100}(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \\ &= \int \psi_{100}^*(\vec{r}_1) \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_1} Z^* e^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_1} Z^* e^2 \right] \psi_{100}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \\ &= \int \psi_{100}^*(\vec{r}_1) \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_1} Z^* e^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_1} (Z^* - Z) e^2 \right] \psi_{100}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \\ &= \int \psi_{100}^*(\vec{r}_1) \epsilon_1 \psi_{100}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{(Z^* - Z) e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_{100}^*(\vec{r}_1) \frac{1}{r_1} \psi_{100}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \\ &= \epsilon_1 + \frac{(Z^* - Z) e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r_1} \right\rangle \end{aligned}$$

donde

$$\left\langle \frac{1}{r_1} \right\rangle = \frac{Z^*}{a}$$

luego

$$I_1 = \epsilon_1 + \frac{(Z^* - Z)^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^*}{a}$$

$$\begin{aligned} I_2 &= \int \psi_{100}^*(\vec{r}_2) \left[\frac{\widehat{\mathbf{p}}_2^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_2} \right] \psi_{100}(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \int \psi^*(1)\psi(1) d\vec{r}_1 \\ &= \int \psi_{100}^*(\vec{r}_2) \left[\frac{\widehat{\mathbf{p}}_2^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_2} Z^* e^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_2} (Z^* - Z)e^2 \right] \psi_{100}(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \\ &= \int \psi_{100}^*(\vec{r}_2) \left[\frac{\widehat{\mathbf{p}}_2^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^* e^2}{r_2} \right] \psi_{100}(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 + \frac{(Z^* - Z)e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_{100}^* \frac{1}{r_2} \psi_{100}(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \end{aligned}$$

$$I_2 = \epsilon_1 + \frac{(Z^* - Z)^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^*}{a}$$

$$\begin{aligned} I_3 &= \iint \psi_{100}^*(\vec{r}_1) \psi_{100}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_{100}(\vec{r}_1) \psi_{100}(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= \frac{5}{8} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z^*}{a} \end{aligned}$$

Luego

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \epsilon_1 + \frac{(Z^* - Z)e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^*}{a} + \epsilon_1 + \frac{(Z^* - Z)e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^*}{a} + \frac{5}{8} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z^*}{a} \\ &= 2\epsilon_1 + \frac{2(Z^* - Z)e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^*}{a} + \frac{5}{8} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z^*}{a} \\ &= -\frac{2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^* e^2}{2a} + \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 a} (Z^{*2} - ZZ^*) + \frac{5}{8} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z^*}{a} \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a} \left(-Z^{*2} + 2Z^{*2} - 2ZZ^* + \frac{5}{8} Z^* \right) \\ \langle H \rangle &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a} \left(Z^{*2} - 2ZZ^* + \frac{5}{8} Z^* \right) \end{aligned}$$

Esta es la expresi3n a minimizar, por lo tanto:

$$\frac{d\langle H \rangle}{dZ^*} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a} \left(2Z^* - 2Z + \frac{5}{8} \right) = 0$$

Entonces

$$2Z^* - 2Z + \frac{5}{8} = 0$$

luego

$$Z^* = Z - \frac{5}{16}$$

Significa esto que:

$$\begin{aligned} \langle H \rangle_{min} = E_0 &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a} \left[\left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 - 2Z \left(Z - \frac{5}{16} \right) + \frac{5}{8} \left(Z - \frac{5}{16} \right) \right] \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a} \left[\left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 + \left(Z - \frac{5}{16} \right) \left(\frac{5}{8} - 2Z \right) \right] \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a} \left[\left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 - 2 \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 \right] \\ E_0 &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a} \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 \end{aligned}$$

Para el átomo de Helio $Z = 2$

$$\begin{aligned} E_0 &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a} \left(2 - \frac{5}{16} \right)^2 \\ E_0^{variacion} &= -77,38 \text{ eV} \end{aligned}$$

Comparando con

$$\begin{aligned} E_0^{exp} &= -78,975 \text{ eV} \\ E_0^{pert} &= -74,8 \text{ eV} \end{aligned}$$

la energía obtenida con el método variacional resulta mejor aproximación, respecto a los resultados experimentales.

Primeros estados excitados

Para el primer estado excitado $n_1 = 1; n_2 = 2$ ó $n_1 = 2; n_2 = 1$ la energía es:

$$\begin{aligned} E_{12}^{(0)} = E_{21}^{(0)} &= E_1^{(0)} + E_2^{(0)} = E_2^{(0)} + E_1^{(0)} \\ &= Z^2(-13,6 \text{ eV}) + Z^2 \left(\frac{-13,6 \text{ eV}}{4} \right) \end{aligned}$$

$$= -68 eV$$

Para el estado singlete, la función de onda se escribirá

$$\psi_1^{\text{singlete}}(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{2lm}(\vec{r}_2) + \psi_{2lm}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2)] \chi_{\text{singlete}}(\sigma_1\sigma_2)$$

Esta función se llama parahelio. La función de onda triplete se escribe

$$\psi_1^{\text{triplete}}(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{2lm}(\vec{r}_2) - \psi_{2lm}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2)] \chi_{\text{triplete}}(\sigma_1\sigma_2)$$

Esta función se llama ortohelio.

La corrección de primer orden al primer nivel excitado de energía es

$$E_{12}^{(1)} = \langle \psi^{\text{sing}}_{\text{trip}} | \hat{H}' | \psi^{\text{sing}}_{\text{trip}} \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \psi^{\text{sing}}_{\text{trip}} | \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \psi^{\text{sing}}_{\text{trip}} \rangle$$

Como en el nivel fundamental $[\hat{H}, \hat{L}_z] = \hat{0}$, $E_{12}^{(1)}$ no depende del número m . Entonces

$$\begin{aligned} E_{12}^{(1)\pm} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 |\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2 |\psi_{2l0}(\vec{r}_2)|^2 \\ &\quad \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \psi_{100}^*(\vec{r}_1)\psi_{2l0}(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_{2l0}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2) \\ E_{12}^{(1)\pm} &= \underbrace{J_{nl}}_{\text{Integral de Coulomb}} \quad \pm \quad \underbrace{K_{nl}}_{\text{Integral de intercambio}} \end{aligned}$$

La energía del primer estado excitado corregida a primer orden es

$$E_1 = E_{21}^{(0)} + E_{12}^{(1)\pm} = E_{21}^{(0)} + J_{nl} + K_{nl}$$

En la figura 3.7 se muestra el aspecto del diagrama de energías.

En los diagramas de energía se ha hecho uso de la notación espectroscópica. Esta notación depende de la base que se use.

- a) Base no acoplada. o acoplamiento $L - S$ (momento angular-espín, por ejemplo espín-órbita)

Valor de L	Letra
0	S
1	P
2	D
3	F

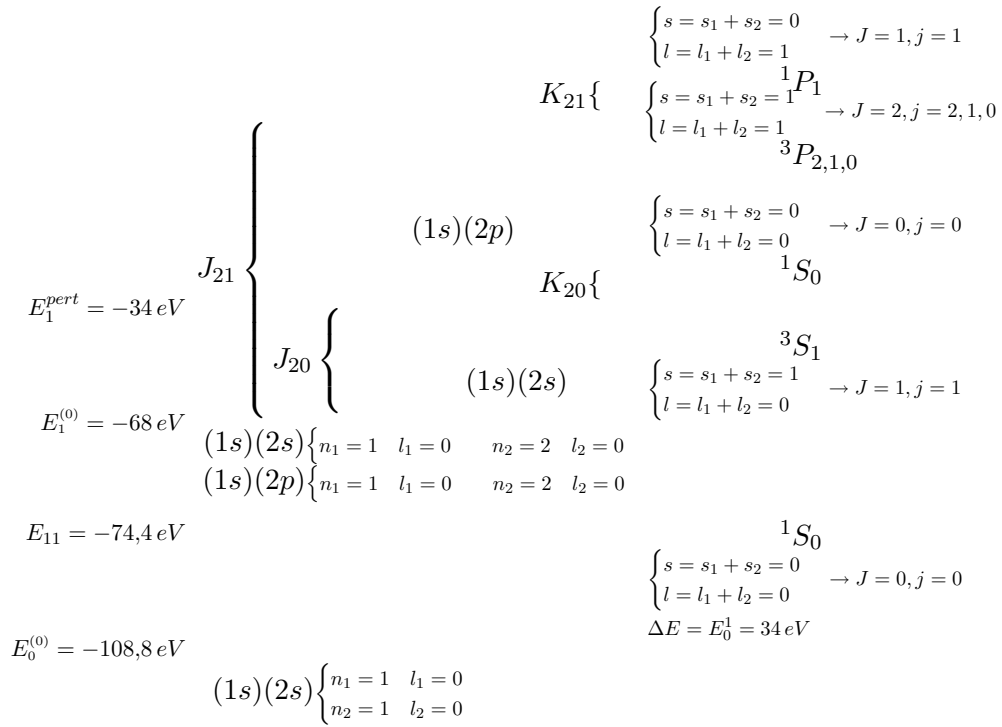


FIGURA 3.7. Diagrama de energía para el átomo de dos electrones, según el método variacional.

Se nota el estado con $^{2s+1}L_j$ de acuerdo a lo siguiente:

$$|L - S| \leq J \leq L + S$$

si

$$L > S$$

entonces

$$L - S \leq J \leq L + S$$

luego la multiplicidad de J es

$$L + S - (L - S) + 1 = 2S + 1$$

si

$$L \leq S$$

entonces

$$S - L \leq J \leq L + S$$

luego la multiplicidad de J es

$$L + S - (S - L) + 1 = 2L + 1$$

En este acoplamiento

$$\hat{\mathbf{L}}_T = \hat{\mathbf{L}}_1 + \hat{\mathbf{L}}_2 + \hat{\mathbf{L}}_3 + \dots$$

$$\hat{\mathbf{S}}_T = \hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2 + \hat{\mathbf{S}}_3 + \dots$$

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}}_T + \hat{\mathbf{S}}_T$$

b) Acoplamiento $J - J$

$$\hat{\mathbf{J}}_1 = \hat{\mathbf{L}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_1$$

$$\hat{\mathbf{J}}_2 = \hat{\mathbf{L}}_2 + \hat{\mathbf{S}}_2$$

$$\vdots \quad \vdots \quad \vdots$$

$$\hat{\mathbf{J}}_T = \hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2 + \dots$$

La notación espectroscópica que se ha usado es la de acoplamiento $L - S$

Energía de Ionización

Es la energía requerida para remover un electrón del estado base al infinito. La energía del estado base, a orden cero es

$$\begin{aligned} E_{11}^{(0)} &= E_1^{(0)} + E_1^{(0)} = -54,4 eV - 54,4 eV \\ &= -108,8 eV \end{aligned}$$

Experimentalmente se encuentra que la energía del estado base es

$$E_{11}^{(\text{exp})} = -54,4 eV$$

Con corrección de primer orden, la energía del estado base es:

$$E_{11} = -54,4 eV - 24,4 eV = -78,8 eV$$

Por lo tanto la energía de ionización es

$$E_{\text{ion}}^{(\text{exp})} = -24,6 eV$$

$$\begin{aligned}
 e_2 &\rightsquigarrow -54,4 \text{ eV} \\
 e_1 &\rightsquigarrow -24,6 \text{ eV} \\
 Z &= 2
 \end{aligned}$$

FIGURA 3.8. Primer estado excitado del átomo de Helio. Con corrección

Segundo estado excitado del átomo de Helio: Los dos electrones en el primer estado excitado $n_1 = 2, n_2 = 2$. La energía de este estado a orden cero es:

$$\begin{aligned}
 E_2^{(0)} &= E_{n_1}^{(0)} + E_{n_2}^{(0)} = Z^2 \left(-\frac{13,6 \text{ eV}}{4} \right) + Z^2 \left(-\frac{13,6 \text{ eV}}{4} \right) \\
 &= -Z^2 6,8 \text{ eV}
 \end{aligned}$$

en particular para $Z=2$

$$E_2^{(0)} = -27,2 \text{ eV}$$

La función de onda es:

$$\psi_{22}^{\text{sing}}(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2) = \left[\underbrace{\psi_{210}(\vec{r}_1) \psi_{210}(\vec{r}_2)}_{\text{simétrica}} \right] \underbrace{\chi_{\text{sing}}(\sigma_1, \sigma_2)}_{\text{antisimétrica}}$$

El diagrama de energías se muestra en la figura 3.9.

$$\begin{aligned}
 E_{22}^{(1)} &= \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle \\
 &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 |\psi_{210}(\vec{r}_1)|^2 |\psi_{210}(\vec{r}_2)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}
 \end{aligned}$$

3.2.2. Átomos multielectrónicos

Existen métodos basados en el principio o método variacional que permiten estudiar átomos polielectrónicos. Con ellos se reduce el problema al de un electrón orbitando alrededor de un núcleo apantallado.

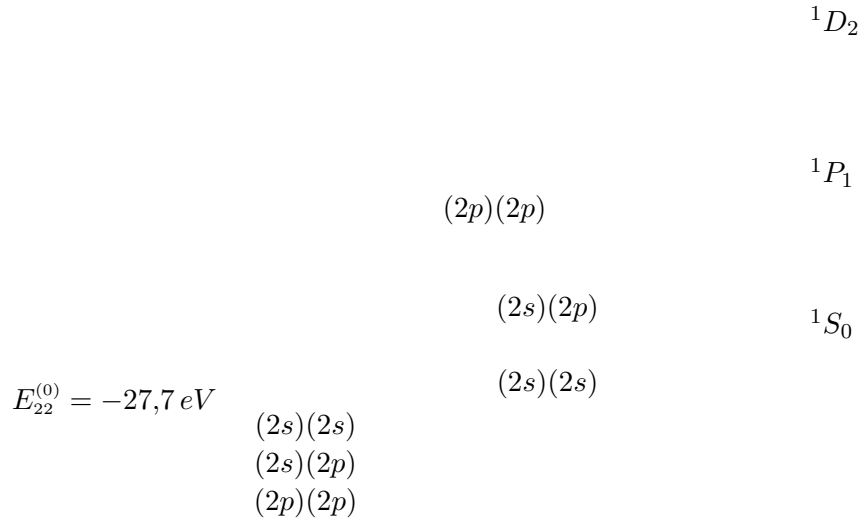


FIGURA 3.9. Diagrama de energía para el átomo de dos electrones, en el segundo estado excitado.

La materia es eléctricamente neutra, los átomos son electrónicamente neutros, tienen igual número de electrones y de protones. Entonces, para un átomo de Z electrones hay Z términos idénticos (1 para cada electrón), del potencial coulombiano de interacción de cada electrón con el núcleo. Además, aparecen los términos de interacción de cada electrón con los demás. Por lo tanto el hamiltoniano del sistema es:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^Z \frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j<i}^Z \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|}$$

En la última sumatoria se escribe $j < i$ y no $j \neq i$ simplemente, para evitar términos repetidos. Por ejemplo para el átomo de Litio $Z = 3$

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} + \frac{\hat{p}_3^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{3e^2}{r_1} + \frac{3e^2}{r_2} + \frac{3e^2}{r_3} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}} \right)$$

Más adelante será conveniente tener presente la configuración electrónica de algunos átomos en el estado base:

Hidrógeno: $Z = 1$, el estado base $n = 1$, $l = 0$

Se nota

$$1s \longrightarrow \begin{cases} n = 1 \\ l = 0 \end{cases}$$

Por lo tanto $m_s = \pm \frac{1}{2}$.

NOTA: Se asignan diferentes letras a cada número l , según la siguiente tabla:

1	0	1	2	3	4
letra	s	p	d	f	g

Helio: $Z = 2$ se nota

$$1s1s = (1s)^2 \longrightarrow \begin{cases} n_1 = 1 & l_1 = 0 & m_s = \frac{1}{2} \\ n_2 = 1 & l_1 = 0 & m_s = -\frac{1}{2} \end{cases}$$

Estado base: dos electrones con $n_1, l = 0$. Por el principio de exclusión de Pauli uno de ellos debe tener $m_s = \frac{1}{2}$ y otro $m_s = -\frac{1}{2}$.

Litio $Z = 3$ dos electrones con $n_1 = n_2 = 1$ y $l_1 = l_2 = 0$ se diferencian entre ellos por el número m_s . $n_1 = 1, l = 0$ Se nota $1s$ ya que hay dos electrones la notación será $(1s)^2$. El tercer electrón debe tener $n_3 = 2, l_3 = 0$ lo cual se nota $2s$ por lo tanto para Li se nota $(1s)^2 2s = He 2s$

$$\begin{aligned} \text{electrón 1} &\longrightarrow \begin{cases} n_1 = 1 & l_1 = 0 & m_{s_1} = \frac{1}{2} \\ n_2 = 1 & l_2 = 0 & m_{s_2} = -\frac{1}{2} \\ n_3 = 1 & l_3 = 0 & m_{s_3} = \pm\frac{1}{2} \end{cases} \\ \text{electrón 2} &\longrightarrow \\ \text{electrón 3} &\longrightarrow \end{aligned}$$

Berilio: $Z = 4$, el cuarto electrón tendrá $n_4 = 2, l_4 = 0$ y se diferenciará del tercero por m_s

$$(1s)^2(2s)^2 = (He)(2s)^2 \longrightarrow \begin{cases} n_1 = 1 & l_1 = 0 & m_{s_1} = \frac{1}{2} \\ n_2 = 1 & l_2 = 0 & m_{s_2} = -\frac{1}{2} \\ n_3 = 2 & l_3 = 0 & m_{s_3} = \frac{1}{2} \\ n_4 = 2 & l_4 = 0 & m_{s_4} = -\frac{1}{2} \end{cases}$$

Definiciones:

1. Dos electrones pertenecen a la misma capa si tienen igual número n .
2. Dos electrones pertenecen a la misma subcapa si tienen igual número n e igual número l .
3. En una subcapa cerrada (o llena) está contenido el máximo número de electrones que se pueden acomodar de acuerdo al principio de exclusión de Pauli.
4. Para una misma subcapa cerrada, $-l \leq m_l \leq l$, la suma de m_l es cero

$$M_L = \sum_{m_l=-l}^l m_l = 0$$

5. Para una misma subcapa cerrada $m_s = \pm \frac{1}{2}$

$$M_s = \sum_{m_s} m_s = 0$$

6. $M_s = 0$ y $M_L = 0$ indican que hay simetría esférica, $L = 0$ $s = 0$

Esta simetría permite reducir el problema de un átomo polielectrónico a un electrón orbitando un núcleo. (El problema es de fuerza central).

Usando la aproximación de dipolo eléctrico para estos átomos también se deducen reglas de selección para las transiciones. Considerando la radiación electromagnética como una perturbación dependiente del tiempo, esta tiene la forma

$$\hat{H}'(t) = \hat{H}'(1, t) + \hat{H}'(2, t) + \hat{H}'(3, t) + \dots$$

Cada uno de los términos da cuenta de la interacción de la radiación (perturbación) con cada uno de los electrones.

Sin considerar por ahora la interacción entre electrones, el sistema está descrito por el hamiltoniano

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^Z \frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum \frac{Ze^2}{r_i} = \sum_{i=1}^Z \hat{H}_i$$

La ecuación de valores propios de este hamiltoniano es

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

Las funciones de onda serán

$$\psi(1, 2, \dots, Z) = \phi_{a_1}(1)\phi_{a_2}(2) \dots \phi_{a_Z}(Z)$$

y la energía

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_Z$$

cada hamiltoniano

$$\hat{H}_i = \frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_i}$$

tiene su ecuación de valores propios

$$\hat{H}_i|\phi_{a_i}(i)\rangle = E_i|\phi_{a_i}(i)\rangle$$

De manera que solucionando lo anterior, se aplica luego teoría de perturbaciones dependiente del tiempo para calcular las amplitudes de transición. La matriz (o los elementos matriciales) de perturbación se puede escribir como:

$$\langle \psi | \hat{H}'(t) | \psi \rangle = \iint \dots \int \phi_{a'_1}^*(1)\phi_{a'_2}^*(2) \dots (H'(1, t) + H'(2, t) + \dots) \phi_{a_1}(1)\phi_{a_2}(2) \dots d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots$$

Las reglas de selección serán válidas a nivel de cada configuración electrónica sin considerar la interacción entre los electrones. Para cada uno de ellos se tienen integrales de la forma

$$\iint \cdots \int \phi_{a_1}^*(1) \phi_{a_2}^*(2) \dots H'(1, t) \phi_{a_1}(1) \phi_{a_2}(2) \dots d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots$$

Esto a su vez contiene integrales de la forma

$$\int \phi_{a_1}^*(1) H'(1, t) \phi_{a_1}(1) d\vec{r}$$

o en forma general

$$\int \phi_{a_j}^*(j) H'(j, t) \phi_{a_j}(j) d\vec{r}_j = \delta_{a_j' a_j}$$

$$\int \phi_{a_i}^*(i) H'(i, t) \phi_{a_i}(i) d\vec{r}_i = \delta_{a_i' a_i}$$

Con esto se tiene:

1. A nivel de configuraciones, solamente un electrón puede sufrir transición, y esta debe satisfacer

$$\Delta l = \pm 1$$

Por ejemplo para el átomo de Helio, el estado fundamental es $(1s)^2 = (1s)(1s)$, y el primer estado excitado es $(1s)(2s)$. En este caso $\Delta l = 0$, luego una transición entre estos dos estados no es permitida.

El segundo estado excitado es $(1s)(2p)$. Al comparar con el estado fundamental $\Delta l = 1$, por lo tanto la transición entre estos dos estados es permitida.

2. En el acoplamiento de Russell-Sander ($\widehat{L} - \widehat{S}$) los estados se representan como:

$$|n_1, l_1, l_2, L, s_1, s_2, S, J, m_j\rangle$$

Los elementos de la matriz de transición, entonces, tienen la forma

$$\langle n' L' S' J' | \widehat{H}'(t) | n L S J \rangle$$

$\widehat{H}'(t)$ es la perturbación dependiente del tiempo debido a la interacción de la onda electromagnética plana incidente con los electrones. En la aproximación de dipolo eléctrico en $\widehat{H}'(t)$ no interviene el espín. El elemento de la matriz de transición se puede escribir como:

$$\langle n' L' J' | \widehat{H}'(t) | n L J \rangle \langle S' | S \rangle = \langle n' L' J' | \widehat{H}'(t) | n L J \rangle \delta_{SS'}$$

Luego para que la probabilidad de transición no sea nula, el electrón en el estado final debe tener el mismo espín que en el estado inicial. O sea la transición es posible si:

$$\Delta S = 0$$

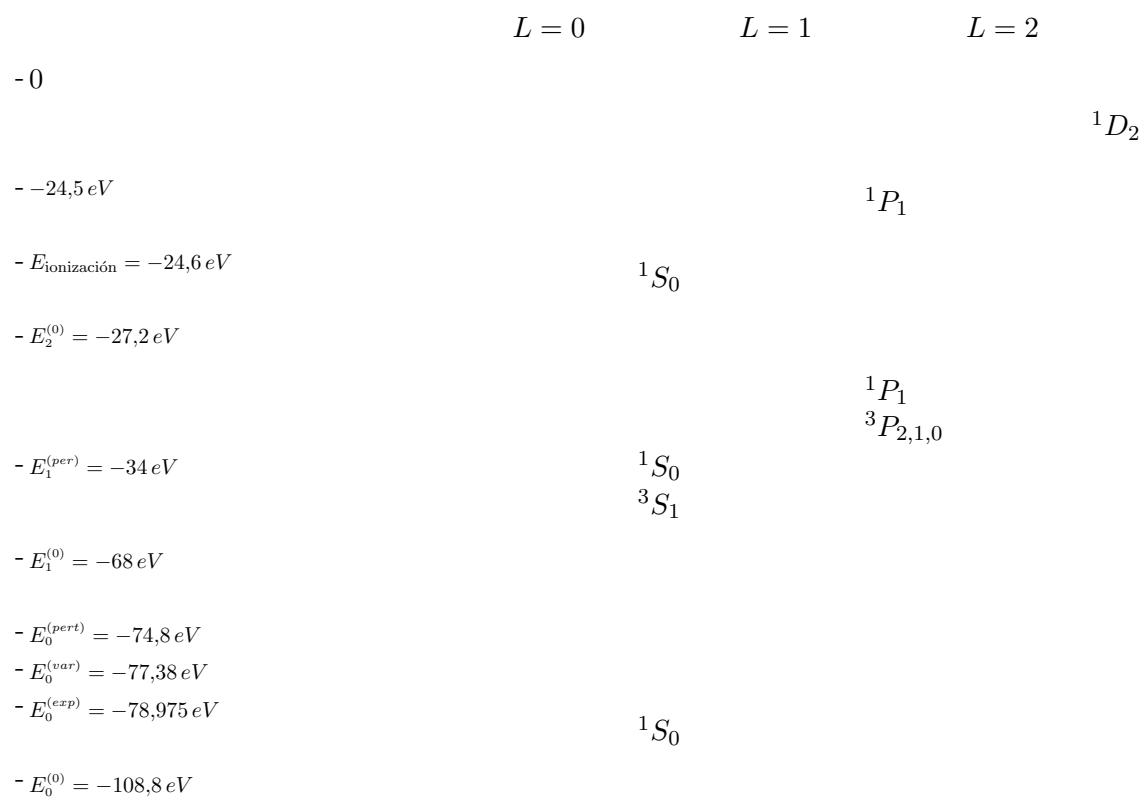


FIGURA 3.10. Transiciones permitidas para el átomo de Helio.

3. Se debe conservar el momento angular total J

$$\Delta m_j = 0, \pm 1$$

$$\Delta j = 0, \pm 1$$

4. Se debe cumplir la ley de la paridad: la paridad del estado inicial debe ser diferente de la paridad del estado final

$$\int \underbrace{\psi_{a'}^*}_{\text{impar}} \underbrace{r}_{\text{impar}} \underbrace{\psi_a}_{\text{impar}} dr = \int \underbrace{r}_{\text{impar}} \underbrace{\psi_{a'}^* \psi_a}_{\text{impar}} dr$$

Por ejemplo, con estas reglas algunas transiciones permitidas para el átomo de Helio son las que se ilustran en la figura 3.10.

EJERCICIOS 3.2.

1. Use el principio variacional para estimar la energía del estado base del oscilador armónico tridimensional, usando la función de prueba:

$$\psi = N e^{-\alpha r}$$

2. A través del método variacional obtenga un valor aproximado de energía del nivel fundamental del átomo de hidrógeno, usando como función de prueba la del estado fundamental del oscilador armónico tridimensional dada por:

$$\psi(\vec{r}) = \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{3/4} e^{(-a r)^2}$$

donde a es el parámetro de ajuste.

3. Sea un sistema estacionario cuyo hamiltoniano es H_0 y cuya función de onda se aproxima por $\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$, donde ϕ_1 y ϕ_2 son funciones reales normalizadas, pero en general no necesariamente ortogonales, y c_1 , c_2 son parámetros a determinar.

- a) Aplicando el método variacional determine los parámetros c_1 y c_2 , calculando asimismo la energía del sistema con dicho método.
- b) Aplique el método del numeral anterior al hamiltoniano:

$$H = \frac{1}{2}k x^2 + \frac{1}{2} \frac{p_x^2}{2m} + A x$$

tomando como función de onda de prueba $\psi = c_0\psi_0 + c_1\psi_1$, donde ψ_0 y ψ_1 son las funciones de onda del estado fundamental y primer estado excitado del oscilador armónico lineal, respectivamente. Compare el resultado obtenido para la energía con el resultado exacto.

4. Teniendo en cuenta los efectos de intercambio, encuentre por medio del método variacional la energía del estado base del átomo de Litio. Use como funciones de onda de los electrones individuales las funciones de onda hidrogenoides, de la siguiente manera: para un electrón en el estado $1s$ la función es $\psi_{100} = 2Z_1^{3/2} e^{-Z_1 r}$ y para un electrón en el estado $2s$ $\psi_{200} = c Z_2^{3/2} e^{-\frac{Z_2 r}{2}} (1 - \gamma Z_2 r)$, donde Z_1 y Z_2 son parámetros variacionales, c es determinada de las condiciones de normalización de la función de onda ψ_{200} y γ de la condición de ortogonalidad de las funciones ψ_{100} y ψ_{200} . Compare el resultado obtenido con el valor experimental.
5. Si el fotón tuviera una masa diferente de cero ($m_\gamma \neq 0$), el potencial de Coulomb se reemplazaría por el potencial de Yukawa, que tiene la forma:

$$V(\vec{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^{-\mu r}}{r}$$

donde $\mu = \frac{m_\gamma c}{\hbar}$. Con una función de prueba diseñada por usted, estime la energía de ligadura de un átomo de "hidrógeno" con este potencial. Asuma que $\mu a \ll 1$ y de su respuesta a orden $(\mu a)^2$.

3.3. Otros métodos de aproximación

3.3.1. Aproximación de Hartree

Para un átomo de Z electrones el hamiltoniano es

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} - K \frac{Ze^2}{r_i} \right) + K \sum_{i>j}^Z \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

con

$$K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$$

Con la ecuación de valores propios

$$\left[\sum_{i=1}^Z \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} - K \frac{Ze^2}{r_i} \right) + K \sum_{i>j}^Z \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) \quad (3.22)$$

Sin antisimetrizar ψ , se aplica el método variacional según el cual el problema es el de un núcleo con carga $Z^+ e$ y un electrón de carga $-e$. La interacción es entonces una fuerza central. El apantallamiento se introduce a través de una función de onda de prueba.

Se asume la función de onda de prueba

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_Z(\vec{r}_Z) \quad (3.23)$$

Con

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1$$

Cada función de onda de partícula simple estará entonces normalizada

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$$

Se calcula luego el valor esperado de la energía en ese estado

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \phi_1, \dots, \phi_Z | \left[\sum_{i=1}^Z \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} - K \frac{Ze^2}{r_i} \right) + K \sum_{i>j}^Z \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] | \phi_1, \dots, \phi_Z \rangle \\ \langle H \rangle &= \sum_{i=1}^Z \int d^3r_i \phi_i^*(\vec{r}_i) \left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] \phi_i(\vec{r}_i) \\ &\quad + e^2 \sum_{i>j}^Z \sum_{j=1}^Z \iint d^3r_i d^3r_j \frac{|\phi_i(\vec{r}_i)|^2 |\phi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.24) \end{aligned}$$

Si los $\phi_i(\vec{r}_i)$ son funciones de partícula simple que minimizan $\langle H \rangle$, entonces una alteración de estas funciones por una cantidad infinitesimal

$$\phi_i(\vec{r}_i) \rightarrow \phi_i(\vec{r}_i) + \lambda F_i(\vec{r}_i) \quad (3.25)$$

debería cambiar $\langle H \rangle$ en un término de orden λ^2

$$\langle H \rangle \rightarrow \langle H \rangle' = \langle H \rangle + \mathcal{O}(\lambda^2) \quad (3.26)$$

La alteración debe ser tal que:

$$\int d^3 r_i |\phi_i(\vec{r}_i) + \lambda F_i(\vec{r}_i)|^2 = 1 \quad (3.27)$$

esto es, a primer orden en λ

$$\lambda \int d^3 r_i [\phi_i^*(\vec{r}_i) F_i(\vec{r}_i) + \phi_i(\vec{r}_i) F_i^*(\vec{r}_i)] = 0 \quad (3.28)$$

Reemplazando (3.27) en (3.24) y calculando los términos lineales en λ término a término se tiene:

Primer término:

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^Z \int d^3 r_i \left[\phi_i^*(\vec{r}_i) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) \lambda F_i(\vec{r}_i) + \lambda F_i^*(\vec{r}_i) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) \phi_i(\vec{r}_i) \right] \\ & = \lambda \sum_{i=1}^Z \int d^3 r_i \left\{ F_i(\vec{r}_i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \phi_i^* \right] + F_i^*(\vec{r}_i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \phi_i(\vec{r}_i) \right] \right\} \end{aligned} \quad (3.29)$$

Para obtener esto se integra primero por partes dos veces y se usa el hecho que $F_i(\vec{r}_i)$ debe desaparecer en el infinito para tener una variación aceptable de las funciones integrables cuadradas.

Segundo término:

$$-\lambda \sum_i \int d^3 r_i \left[F_i^*(\vec{r}_i) \frac{Ze^2}{r_i} \phi_i(\vec{r}_i) + \phi_i^*(\vec{r}_i) \frac{Ze^2}{r_i} F_i(\vec{r}_i) \right] \quad (3.30)$$

Tercer término:

$$\begin{aligned} & \lambda e^2 \sum_{i>j} \sum_j \int d^3 r_i \int d^3 r_j \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \left[(F_i^*(\vec{r}_i) \phi_i(\vec{r}_i) + F_i(\vec{r}_i) \phi_i^*(\vec{r}_i)) |\phi_j(\vec{r}_j)|^2 \right. \\ & \quad \left. + (F_j^*(\vec{r}_j) \phi_j(\vec{r}_j) + F_j(\vec{r}_j) \phi_j^*(\vec{r}_j)) |\phi_i(\vec{r}_i)|^2 \right] \end{aligned} \quad (3.31)$$

No se puede igualar a cero al conjunto de la suma ya que, $F_i(\vec{r}_i)$ esta restringida a (3.28). Pero introduciendo los multiplicadores de Lagrange, esto es, multiplicamos cada una de las

relaciones de ligadura (3.28) por una constante (el multiplicador) y adicionamos la suma a los tres términos (3.29), (3.30) y (3.31). El total puede ser igual a cero, ya que las ligaduras de $F_i(\vec{r}_i)$ dadas, se tienen en cuenta.

Notando los multiplicadores con $-\epsilon_i$ se tiene:

$$\begin{aligned} & \sum_i \int d^3 r_i \left\{ F_i^*(\vec{r}_i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \phi_i(\vec{r}_i) \right] - F_i^*(\vec{r}_i) \frac{Ze^2}{r_i} \phi_i(\vec{r}_i) \right\} \\ & + e^2 \sum_{i \neq j} \sum_j \iint d^3 r_i d^3 r_j F_i^*(\vec{r}_i) \frac{|\phi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \phi_i(\vec{r}_i) \\ & - \epsilon_i \int d^3 r_i F_i^*(\vec{r}_i) \phi_i(\vec{r}_i) + (\text{términos conjugados complejos}) = 0 \end{aligned} \quad (3.32)$$

Los coeficientes de $F_i(\vec{r}_i)$ y $F_i^*(\vec{r}_i)$ pueden desaparecer separadamente en cada punto \vec{r}_i , ya que se han realizado variaciones locales en las funciones a través de las $F_i(\vec{r}_i)$ y $F_i^*(\vec{r}_i)$. Así de (3.32)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + e^2 \sum_{j \neq i} \int d^3 r_j \frac{|\phi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \phi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}_i) \quad (3.33)$$

y una expresión similar para los términos complejo conjugados

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + e^2 \sum_{j \neq i} \int d^3 r_j \frac{|\phi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \phi_i^*(\vec{r}_i) = \epsilon_i \phi_i^*(\vec{r}_i) \quad (3.34)$$

La relación (3.33) corresponde a una ecuación de valores propios de energía para un electrón "i" localizado en r_i , moviéndose en un potencial:

$$V_i(\vec{r}_i) = -\frac{Ze^2}{r_i} + e^2 \sum_{j \neq i} \int d^3 r_j \frac{|\phi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.35)$$

Donde el primer término es el potencial atractivo de Coulomb y el segundo es un potencial repulsivo debido a la densidad de carga de los otros electrones. Como la densidad de carga de los otros electrones:

$$\rho_j(\vec{r}_j) = -e |\phi_j(\vec{r}_j)|^2 \quad (3.36)$$

no se conoce, se debe buscar un conjunto auto-consistente de $\phi_i(\vec{r}_i)$, en el sentido en que su inserción en el potencial que aparece en (3.33) conduce a funciones propias que se reproducen así mismas. La ecuación (3.33) es una ecuación integral complicada, pero es al menos una ecuación en 3 dimensiones, que hace el trabajo numérico más sencillo.

Una simplificación mayúscula del problema ocurre cuando $V_i(\vec{r}_i)$ se reemplaza por su promedio angular:

$$V_i(r_i) = \int \frac{d\Omega}{4\pi} V_i(\vec{r}_i) \quad (3.37)$$

y entonces el potencial auto-consistente se convierte en central:

$$V_i(\vec{r}_i) = -\frac{Ze^2}{r_i} + e^2 \sum_{j \neq i} \int d^3r_j \frac{|\phi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = V_c(r_i) \quad (3.38)$$

y así las soluciones auto-consistentes obtenidas de (3.33) se pueden descomponer en funciones radial y angular, esto es, estas serán funciones que pueden ser rotuladas por n_i , l_i , m_i , σ_i , donde σ_i se refiere al estado de espín ($s_{iz} = \pm \frac{1}{2}$).

$$\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_c(\vec{r}_i) \right]}_{\text{problema con simetría central}} \phi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}_i) \quad (3.39)$$

con

$$\phi_i(\vec{r}_i) = \phi_i(r, \theta, \varphi) = R_i(r) Y_i(\theta, \varphi) \quad (3.40)$$

Donde R_i es la función radial y Y_i los armónicos esféricos.

3.3.2. Método de aproximación de Hartree-Fock

El problema de valores propios para la energía de un átomo con Z electrones tiene la forma:

$$\left(\sum_{i=1}^Z \frac{\tilde{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \psi(1, 2, \dots, Z) = E \psi(1, 2, \dots, Z) \quad (3.41)$$

con

$$\psi(1, 2, \dots, Z) = \psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2; \dots; \vec{r}_Z, \sigma_Z)$$

la función de prueba tiene la forma

$$\psi(1, 2, \dots, Z) = \phi_1(1) \phi_2(2) \cdots \phi_Z(Z) \quad (3.42)$$

La ecuación (3.42) tiene en cuenta el principio de exclusión de Pauli si se antisimetriza (esto quiere decir que todos los electrones deben estar en diferente estado cuántico):

$$\psi_{a_1, a_2, \dots, a_Z}^{(A)}(1, 2, \dots, Z) \equiv \left(\frac{1}{\sqrt{Z!}} \sum_P \xi^P \psi_{n_1, n_2, \dots, n_N}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \right) \chi_{(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_Z)}^S \quad (3.43)$$

Si $\xi = 1$ se tiene χ^A y si $\xi = -1$ se tiene χ^S .

Por ejemplo para un átomo de dos electrones se tiene:

$$\begin{aligned}\psi_{a_1, a_2}^A(1, 2) &\equiv \frac{1}{\sqrt{2!}} [\psi_{n_1, n_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \xi \psi_{n_1, n_2}(\vec{r}_2, \vec{r}_1)] \chi^A(\sigma_1, \sigma_2) \\ &\equiv \frac{1}{\sqrt{2!}} [\phi_{n_1}(\vec{r}_1) \phi_{n_2}(\vec{r}_2) + \xi \phi_{n_1}(\vec{r}_2) \phi_{n_2}(\vec{r}_1)] \chi^A(\sigma_1, \sigma_2)\end{aligned}$$

Realizando un procedimiento similar al seguido en la aproximación de Hartree, se encuentra una ecuación de valores propios como (3.33) pero modificada por un término adicional:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + e^2 \sum_{j \neq i} \int d^3 \vec{r}_j \frac{|\phi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \phi_i(\vec{r}_i) = (\epsilon_i + \Delta \epsilon_i) \phi_i(\vec{r}_i) \quad (3.44)$$

Aquí $\Delta \epsilon_i \approx 0$, teniendo en cuenta esto se observa que el resultado final no difiere mucho del obtenido con el método de Hartree.

3.3.3. Aproximación de campo central

El hamiltoniano para un átomo de Z electrones

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^Z \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^Z \frac{KZe^2}{r_i} + \sum_{i < j} \frac{Ke^2}{r_{ij}}$$

se modifica de la siguiente manera

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^Z \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^Z V_c'(r_i) - \sum_{i=1}^Z \frac{KZe^2}{r_i} + \sum_{i < j} \frac{Ke^2}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^Z V_c'(r_i) \quad (3.45)$$

con esto se tiene

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}^I$$

donde

$$\hat{H}^0 = \sum_{i=1}^Z \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^Z V_c'(r_i)$$

y

$$\hat{H}^I = - \sum_{i=1}^Z \frac{KZe^2}{r_i} + \sum_{i < j} \frac{Ke^2}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^Z V_c'(r_i)$$

Siendo $V_c'(r_i)$ un potencial central esféricamente simétrico. El término $\sum_i V_c'(r_i)$ se escoge con los siguientes criterios:

- a) Se escoge de tal manera que se pueda resolver el problema de valores propios para \hat{H}^0 .
- b) El término de perturbación \hat{H}^I debe resultar lo más pequeño posible para poder aplicar la teoría de perturbaciones.

Escogencia particular de $V'_c(r_i)$

Un caso frecuente es elegir $V'_c(r_i)$ de manera que represente el efecto conjunto, del núcleo y de los demás electrones, siendo esféricamente simétrico. Entonces para cada electrón se tiene

$$V'_c(r_i) = -\frac{KZe^2}{r_i} + V_c(r_i) \quad (3.46)$$

Siendo $V_c(r_i)$ el potencial central debido al efecto conjunto de los otros electrones, el cual se obtiene promediando sobre los ángulos (ecuación (3.43)).

Reemplazando (3.46) en (3.45) se obtiene:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \sum_i \frac{KZe^2}{r_i} + \sum_i V_c(r_i) - \sum_{i=1}^Z \frac{KZe^2}{r_i} + \sum_{i<j}^Z \frac{Ke^2}{r_{ij}} + \frac{KZe^2}{r_i} - V_c(r_i) \\ &= \underbrace{\sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \sum_i \frac{KZe^2}{r_i} + \sum_i V_c(r_i)}_{\hat{H}^0} + \underbrace{\sum_{i<j}^Z \frac{Ke^2}{r_{ij}} - \sum_i V_c(r_i)}_{\hat{H}'} \end{aligned} \quad (3.47)$$

Se observa que en este caso \hat{H}' es pequeño pues los dos términos que lo forman representan la misma cosa (el primero es la interacción exacta entre los electrones y el segundo es una aproximación a esta interacción). Luego se puede aplicar el método de perturbaciones.

Ejemplo 3.7. Un electrón externo fuera de un conjunto de subcapas cerradas.

Cuando se tiene un electrón externo fuera de un conjunto de subcapas cerradas tal como se muestra en la figura 3.11, V'_c está dado por:

$$V'_c(r) = -\underbrace{\frac{KZe^2}{r}}_{\text{Núcleo}} + \underbrace{\frac{K(Z-1)e^2}{r}}_{\text{Nube electrónica}} = -\frac{Ke^2}{r}$$

Luego el potencial se reduce al de un átomo de Hidrógeno

$$V'_c(r) = -\frac{Ke^2}{r} \quad (3.48)$$

reemplazando (3.48) en (3.47) se obtiene para el electrón externo:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{Ke^2}{r}$$

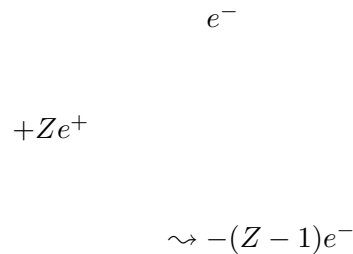


FIGURA 3.11. Electrón externo fuera de un conjunto de subcapas cerradas.

□

El anterior ejemplo sirve para entender la tabla periódica (Tabla 3.1).

EJERCICIOS 3.3.

1. Usando los resultados obtenidos en la sección anterior para los iones de H^- y Li^+ (cada uno de dos electrones, tipo Helio, pero cargas nucleares $Z = 1$ y $Z = 3$ respectivamente). Encuentre la carga nuclear efectiva (parcialmente apantallada) y determine la mejor cota superior para la energía del estado base en cada caso.
2. Considere el estado más bajo del orto-helio. ¿Cuál es su momento magnético? De esta forma, calcule la interacción con un campo magnético externo.
3. Liste los estados espectroscópicos (en la forma $^{2s+1}L_j$) que pueden surgir de la combinación:
 - a) $s = 1/2, l = 3$
 - b) $s = 2, l = 1$
 - c) $s_1 = 1/2, s_2 = 1, l = 4$
 - d) $s_1 = 1, s_2 = 1, l = 3$
 - e) $s = 1/2, s_2 = 1/2, l = 2$

¿Qué estados están excluidos para los numerales c), d) y e) si las partículas son idénticas?

Z	Elemento	Configuración	Término espectral	Potencial de ionización(eV)	Radio (Å)
1	<i>H</i>	(1 <i>s</i>)	$^2S_{1/2}$	13.6	0.53
2	<i>He</i>	(1 <i>s</i>) ²	1S_0	24.6	0.29
3	<i>Li</i>	(<i>He</i>)(2 <i>s</i>)	$^2S_{1/2}$	5.4	1.59
4	<i>Be</i>	(<i>He</i>)(2 <i>s</i>) ²	1S_0	9.3	1.04
5	<i>B</i>	(<i>He</i>)(2 <i>s</i>) ² (2 <i>p</i>)	$^2P_{1/2}$	8.3	0.78
6	<i>C</i>	(<i>He</i>)(2 <i>s</i>) ² (2 <i>p</i>) ²	3P_0	11.3	0.62
7	<i>N</i>	(<i>He</i>)(2 <i>s</i>) ² (2 <i>p</i>) ³	$^4S_{3/2}$	14.5	0.52
8	<i>O</i>	(<i>He</i>)(2 <i>s</i>) ² (2 <i>p</i>) ⁴	3P_2	13.6	0.45
9	<i>F</i>	(<i>He</i>)(2 <i>s</i>) ² (2 <i>p</i>) ⁵	$^2P_{3/2}$	17.4	0.40
10	<i>Ne</i>	(<i>He</i>)(2 <i>s</i>) ² (2 <i>p</i>) ⁶	1S_0	21.6	0.35
11	<i>Na</i>	(<i>Ne</i>)(3 <i>s</i>)	$^2S_{1/2}$	5.1	1.71
12	<i>Mg</i>	(<i>Ne</i>)(3 <i>s</i>) ²	1S_0	7.6	1.28
13	<i>Al</i>	(<i>Ne</i>)(3 <i>s</i>) ² (3 <i>p</i>)	$^2P_{1/2}$	6.0	1.31
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
18	<i>Ar</i>	(<i>Ne</i>)(3 <i>s</i>) ² (3 <i>p</i>) ⁶	1S_0	15.8	0.66
19	<i>K</i>	(<i>Ar</i>)(4 <i>s</i>)	$^2S_{1/2}$	4.3	2.16
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
36	<i>Kr</i>	(<i>Ar</i>)(4 <i>s</i>) ² (3 <i>d</i>) ¹⁰ (4 <i>p</i>) ⁶	1S_0	14.0	0.80
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

CUADRO 3.1. Tabla periódica. El dato de la última columna se obtiene con el pico de la densidad de carga del orbital exterior.

4. Considere los siguientes estados:

$$^1D, ^2P, ^4F, ^3G, ^2D, ^3H$$

¿Cuáles son los posibles valores de J asociados en cada caso?

5. Considere los estados $^1D, ^3P, ^3S, ^5G, ^5P, ^5H$. Dado que en cada caso los estados consisten de 2 partículas idénticas en sus estados de espín posibles más grande. ¿Cuáles de los estados están prohibidos por el principio de exclusión de Pauli?

3.4. Moléculas Diatómicas

- De igual forma a como los átomos son agregados de electrones y un núcleo simple, las moléculas son agregados de electrones y varios núcleos.
- Las moléculas en su estado de más baja energía son estables, lo cual significa que se requiere cierta cantidad de energía para disociar aquellas en sus componentes.
- La disociación de moléculas en sus átomos es la ocurrencia más común cuando suficiente energía es transferida al sistema. Por lo tanto el estudio de las moléculas es algo interesante.
- Las moléculas más simples son aquellas que involucran dos núcleos, es decir la molécula diatómica. Las moléculas son sistemas mas complejos que los átomos puesto que después que la energía del centro de masa se fija en el espacio, los núcleos son aún libres de moverse; lo cual conduce a un incremento del número de grados de libertad del problema.

Así, para la molécula más simple de todas (figura (3.12)), hay 6 grados de libertad, 3 para el electrón y 3 para el movimiento relativo a los dos protones.

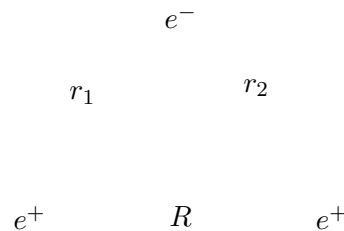


FIGURA 3.12. Molécula de H_2

- Así, como sucede en átomos multielectrónicos, un ataque frontal de la ecuación de Schrödinger en muchas dimensiones es posible pero solamente numéricamente, lo cual nos da la información sobre la dinámica del sistema molecular. Pero también existen métodos de aproximación.
- Se puede abordar la dinámica de las moléculas usando el hecho de que los núcleos son mucho más masivos que los electrones ($\frac{M_N}{M_e} \gg 10^3$) y así su movimiento es mucho más bajo.
- Se puede ver el movimiento de los electrones como si los núcleos estuvieran fijos en el espacio.
- El movimiento de los núcleos, de otro lado, está en un campo promedio debido a los electrones. Para un conjunto dado de coordenadas nucleares, habrá un hamiltoniano

para los electrones; el valor propio más bajo de este dependerá de esas coordenadas y su valor mínimo determinará las posiciones de los núcleos.

Dados K electrones y N núcleos se tendrá:

- Transiciones rotacionales de los núcleos.
- Transiciones vibracionales de los núcleos.
- Transiciones electrónicas.

y

$$h \nu_{rot} \simeq 10^{-2} h \nu_{vib}$$

$$h \nu_{vib} \simeq 10^{-2} h \nu_{elec}$$

Donde ν_{elec} son las frecuencias electrónicas en la zona visible y ultravioleta, ν_{vib} son las frecuencias vibracionales en el infrarrojo cercano y ν_{rot} son las frecuencias rotacionales en el infrarrojo lejano.

3.4.1. Método de Born-Oppenheimer

Considere una molécula de K electrones y N núcleos. El hamiltoniano del sistema es:

$$H = \sum_{i=1}^K -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{j=1}^N -\frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_j^2 + V(\vec{R}_j, \vec{r}_i) \quad (3.49)$$

donde $V(\vec{R}_j, \vec{r}_i)$ representa el potencial de interacción coulombiana entre los electrones y los núcleos, entre los electrones entre si y entre los núcleos entre si. En forma genérica este es:

$$V(\vec{R}_j, \vec{r}_i) = \sum_{i=1}^K V(\vec{r}_i) + \sum_{i<k}^K V(\vec{r}_i - \vec{r}_k) + \sum_{j<l}^N V(\vec{R}_j - \vec{R}_l) = V(\vec{r}_i) + V(\vec{R}_j)$$

la ecuación de valores propios para el operador hamiltoniano es

$$\left[\sum_{i=1}^K -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{j=1}^N -\frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_j^2 + V(\vec{R}_j, \vec{r}_i) \right] \phi(\vec{R}_j, \vec{r}_i) = E \phi(\vec{R}_j, \vec{r}_i) \quad (3.50)$$

El método de Born-Oppenheimer se propone obtener una solución de (3.50) y, para esto se toma la aproximación de considerar los núcleos como si estuvieran congelados (las posiciones fijas). Se supone que la solución de (3.50) tiene la forma:

$$\phi(\vec{R}_j, \vec{r}_i) = \sum_n W_n(\vec{R}_j) \psi_n(\vec{R}_j, \vec{r}_i) \quad (3.51)$$

Si nos olvidáramos de la energía potencial de interacción entre los núcleos, la función de onda de cada uno de los electrones satisfacería:

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \psi_n(\vec{r}) = E_n \psi_n(\vec{r})$$

Si la energía potencial se incrementara en un valor constante C , o sea $V(\vec{r}) \rightarrow V(\vec{r}) + C$, se tendría

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) + C \right) \psi_n(\vec{r}) = (E_n + C) \psi_n(\vec{r})$$

es decir, el efecto de haber corrido el origen de la energía potencial implica un incremento constante de los valores propios.

Luego, si se plantea la ecuación de valores propios para los electrones, es posible entender a la energía potencial de interacción entre los núcleos, como un valor de energía en el que se incrementa los valores propios de energía. Esto es:

$$\left[\sum_{i=1}^K -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\vec{R}_j, \vec{r}_i) \right] \psi_n(\vec{R}_j, \vec{r}_i) = U_n(\vec{R}_j) \psi_n(\vec{R}_j, \vec{r}_i) \quad (3.52)$$

Esta expresión representa la ecuación de movimiento electrónica, donde las variables son las posiciones de los electrones y los parámetros las posiciones de los núcleos. En esta ecuación de valores propios para las energías de los electrones, las energías se han incrementado en la energía potencial de interacción entre los núcleos.

Reemplazando (3.51) en (3.50) se tiene:

$$\begin{aligned} \sum_n \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} W_n(\vec{R}_j) \sum_{i=1}^K \nabla_i^2 \psi_n(\vec{R}_j, \vec{r}_i) - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_j^2 [W_n(\vec{R}_j) \psi_n(\vec{R}_j, \vec{r}_i)] \right. \\ \left. + V(\vec{R}_j, \vec{r}_i) W_n(\vec{R}_j) \psi_n(\vec{R}_j, \vec{r}_i) \right\} = E \sum_n W_n(\vec{R}_j) \psi_n(\vec{R}_j, \vec{r}_i) \end{aligned} \quad (3.53)$$

Ahora multiplicando (3.52) por W_n y sumando sobre n

$$\begin{aligned} \sum_n \left[-\frac{\hbar^2}{2m} W_n(\vec{R}_j) \sum_{i=1}^K \nabla_i^2 \psi_n(\vec{R}_j, \vec{r}_i) + W_n(\vec{R}_j) V(\vec{R}_j, \vec{r}_i) \psi_n(\vec{R}_j, \vec{r}_i) \right] \\ = \sum_n W_n(\vec{R}_j) U_n(\vec{R}_j) \psi_n(\vec{R}_j, \vec{r}_i) \end{aligned} \quad (3.54)$$

Reemplazando (3.54) en (3.53)

$$\begin{aligned} \sum_n \left\{ U_n(\vec{R}_j) W_n(\vec{R}_j) \psi_n(\vec{R}_j, \vec{r}_i) - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_j^2 [W_n(\vec{R}_j) \psi_n(\vec{R}_j, \vec{r}_i)] \right\} \\ = E \sum_n W_n(\vec{R}_j) \psi_n(\vec{R}_j, \vec{r}_i) \end{aligned} \quad (3.55)$$

teniendo en cuenta que

$$\begin{aligned} \nabla_j^2[\mathbf{W}_n(\vec{R}_j)\psi_n(\vec{R}_j, \vec{r}_i)] &= \psi_n(\vec{R}_j, \vec{r}_i)\nabla^2\mathbf{W}_n(\vec{R}_j) + \underline{\mathbf{W}_n(\vec{R}_j)\nabla_j^2\psi_n(\vec{R}_j, \vec{r}_i)} \\ &\quad + \underline{2\vec{\nabla}_j\psi_n(\vec{R}_j, \vec{r}_i) \cdot \vec{\nabla}_j\mathbf{W}_n(\vec{R}_j)} \end{aligned}$$

los términos subrayados son pequeños, pues la variación de los núcleos es pequeña (se mueven lentamente en relación a los electrones) y son despreciables respecto al primer término, con esto se tiene:

$$\nabla_j^2[\mathbf{W}_n(\vec{R}_j)\psi_n(\vec{R}_j, \vec{r}_i)] \simeq \psi_n(\vec{R}_j, \vec{r}_i)\nabla^2\mathbf{W}_n(\vec{R}_j) \quad (3.56)$$

reemplazando (3.56) en (3.55) se obtiene:

$$\begin{aligned} \sum_n \left\{ - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_j} \psi_n(\vec{R}_j, \vec{r}_i)\nabla^2\mathbf{W}_n(\vec{R}_j) + \mathbf{U}_n(\vec{R}_j)\mathbf{W}_n(\vec{R}_j)\psi_n(\vec{R}_j, \vec{r}_i) \right\} \\ = E \sum_n \mathbf{W}_n(\vec{R}_j)\psi_n(\vec{R}_j, \vec{r}_i) \end{aligned} \quad (3.57)$$

Así:

$$\sum_n \left\{ - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla^2\mathbf{W}_n(\vec{R}_j) + \mathbf{U}_n(\vec{R}_j)\mathbf{W}_n(\vec{R}_j) - E\mathbf{W}_n(\vec{R}_j) \right\} \psi_n(\vec{R}_j, \vec{r}_i) = 0$$

luego

$$\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla^2\mathbf{W}_n(\vec{R}_j) + \mathbf{U}_n(\vec{R}_j)\mathbf{W}_n(\vec{R}_j) - E\mathbf{W}_n(\vec{R}_j) = 0$$

Así, se obtiene la ecuación de movimiento nuclear

$$- \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla^2\mathbf{W}_n(\vec{R}_j) + \mathbf{U}_n(\vec{R}_j)\mathbf{W}_n(\vec{R}_j) = E\mathbf{W}_n(\vec{R}_j) \quad (3.58)$$

3.4.2. Moléculas diatómicas

Es la más sencilla de todas, estando constituida por dos núcleos ($N = 2$). Se tienen dos casos (figura 3.13): La molécula H_2^+ ($N = 2$, $K = 1$); y la molécula de H_2 ($N = 2$, $K = 2$).

Para estudiar el espectro rotacional y vibracional de las moléculas diatómicas hay que considerar el potencial de interacción entre los núcleos, el cual se describe por medio del potencial de Morse (es un potencial fenomenológico.)

$$\mathbf{U}_n(R) = \mathbf{U}_{no} \left[e^{-\frac{2(R-R_{no})}{a_n}} - 2e^{-\frac{R-R_{no}}{a_n}} \right] \quad (3.59)$$

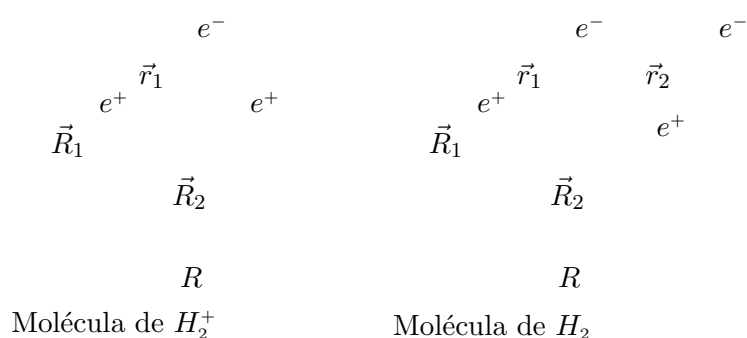


FIGURA 3.13. Molécula diatómica.

U_{no} es el valor mínimo que toma este potencial; R_{no} es la posición de equilibrio.

$$\text{Cuando } R \rightarrow \infty, \quad U_n(\vec{R}_j) \rightarrow 0$$

$$\text{Para } R = R_{no}, \quad U_n(R) = -U_{no}(R)$$

$$\text{Para } R = 0, \quad U_n(R) = U_{no} \left(e^{-\frac{R_{no}}{a_n}} - 2 e^{\frac{R_{no}}{a_n}} \right) \neq 0$$

Por lo tanto la gráfica de $U_n(\vec{R}_j)$ tiene el aspecto de la figura 3.14.

$$U_n(R)$$

$$R_{no} \qquad R$$

$$-U_{no}$$

FIGURA 3.14. Potencial de Morse

Para ver que $-\mathbf{U}_{no}$ es el valor mínimo del potencial, se deriva con respecto a R y luego se iguala a cero:

$$\frac{d\mathbf{U}_n}{dR} = 0 = \mathbf{U}_{no} \left[-\frac{2}{a_n} e^{-\frac{2(R-R_{no})}{a_n}} + \frac{2}{a_n} e^{-\frac{R-R_{no}}{a_n}} \right]$$

entonces:

$$-e^{-\frac{2(R-R_{no})}{a_n}} + e^{-\frac{R-R_{no}}{a_n}} = 0$$

luego

$$e^{-\frac{R-R_{no}}{a_n}} = 1$$

esto se cumple para $R = R_{no}$. Por lo tanto el potencial tiene un valor crítico en R_{no} , y

$$\mathbf{U}_n(R_{no}) = -\mathbf{U}_{no}$$

Para ver que este valor corresponde a un mínimo, se deriva nuevamente:

$$\begin{aligned} \left. \frac{d^2\mathbf{U}_n}{dR^2} \right|_{R=R_{no}} &= \mathbf{U}_{no} \left[\frac{4}{a_n} e^{-\frac{2(R-R_{no})}{a_n}} - \frac{2}{a_n} e^{-\frac{(R-R_{no})}{a_n}} \right]_{R=R_{no}} \\ &= \mathbf{U}_{no} \left[\frac{4}{a_n} - \frac{2}{a_n} \right] = \mathbf{U}_{no} \frac{2}{a_n} > 0 \end{aligned}$$

En resumen, se tiene un valor mínimo del potencial $(\mathbf{U}_n)_{\text{mín}} = -\mathbf{U}_{no}$, y una posición de equilibrio en $R = R_{no}$. El problema de los dos núcleos se puede reducir a un problema de fuerza central a la cual está sometida una partícula de masa reducida μ tal que:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}$$

Con $M_1 = M_2$

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} = \frac{M}{2}$$

En el apéndice G se describe la manera de hacer esto, de modo que para la partícula de masa reducida $\mu = \frac{M}{2}$ como en la molécula de H_2^+ o H_2 sometida al potencial de Morse $V(\vec{R}) = \mathbf{U}_n(R)$, la ecuación (G.10) se convierte en la ecuación nuclear

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 \mathbf{W}_n(\vec{R}) + \mathbf{U}_n(R) \mathbf{W}_n(\vec{R}) = E \mathbf{W}_n(\vec{R}) \quad (3.60)$$

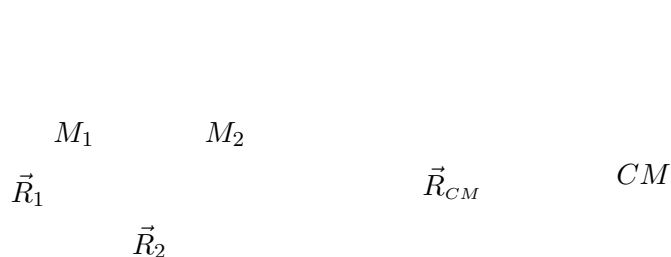


FIGURA 3.15. El problema de dos núcleos se ha convertido en el problema de una partícula de masa reducida μ sometida a un potencial central.

En la figura 3.15 se ilustra la transformación del problema de los dos núcleos al de uno de masa μ .

La ecuación (3.60) es equivalente a la ecuación (3.58) para el caso de un núcleo de masa μ , luego (3.60) representa un problema de fuerza central porque el potencial de Morse sólo depende de la posición. Por consiguiente, se tiene simetría esférica y la solución se podrá escribir como:

$$W_n(\vec{R}) = F_n(\vec{R}) Y_{km_k}(\theta, \phi)$$

Con

$$F_n(\vec{R}) = \frac{\mathcal{X}_n(R)}{R}$$

Clásicamente para la partícula de masa μ moviéndose en un potencial central, se tiene:

$$E = \frac{1}{2} \mu (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2) + V(r)$$

Con

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \mu \dot{r}^2 &= \text{energía cinética del movimiento lineal} \\ \frac{1}{2} \mu r^2 \dot{\theta}^2 &= \text{energía cinética de rotación} \\ V(R) &= \text{energía potencial} \end{aligned}$$

El momento angular orbital es $l = \mu r^2 \dot{\theta}^2$ o sea que la energía se puede expresar como:

$$e = \frac{1}{2} \mu \dot{r}^2 + \frac{1}{2} \frac{l^2}{\mu r^2} + V(r) = \text{constante}$$

Para el caso cuántico:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 = \frac{\hat{p}_R^2}{2\mu} + \frac{\hat{k}^2}{2\mu R^2}$$

Con $\hat{k} \equiv$ momento angular orbital

Por lo tanto el hamiltoniano es:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_R^2}{2\mu} + \frac{\hat{k}^2}{2\mu R^2} + U_n(R)$$

Reemplazandolo en la ecuación nuclear:

$$\left[\frac{\hat{p}_R^2}{2\mu} + \frac{\hat{k}^2}{2\mu R^2} + U_n(R) \right] \frac{\mathcal{X}_n(R)}{R} Y_{km_k}(\theta, \phi) = E \frac{\mathcal{X}_n(R)}{R} Y_{km_k}(\theta, \phi)$$

La correspondiente ecuación unidimensional equivalente es:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \mathcal{X}_n}{dR^2} + U_n(R) \mathcal{X}_n + \frac{\hbar^2 k(k+1)}{2\mu R^2} \mathcal{X}_n = E_n \mathcal{X}_n \quad (3.61)$$

Se ha usado el hecho que:

$$\hat{k}^2 Y_{km_k}(\theta, \phi) = \hbar^2 k(k+1) Y_{km_k}(\theta, \phi)$$

La energía potencial equivalente es:

$$U_n^{\text{equiv}} = U_n(R) + \frac{\hbar^2 k(k+1)}{2\mu R^2}$$

donde

$U_n(R)$ es la energía de interacción entre los núcleos

$\frac{\hbar^2 k(k+1)}{2\mu R^2}$ es la energía potencial rotacional

La ecuación (3.61) se puede escribir como:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + U_n^{\text{equiv}} \right] \mathcal{X}_n(R) = E_n \mathcal{X}_n \quad (3.62)$$

Para estudiar el espectro vibracional, se considera el caso particular $k = 0$ con lo cual la ecuación nuclear es:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \mathcal{X}_n}{dR^2} + U_n(R) \mathcal{X}_n = E_n \mathcal{X}_n$$

Solo aparece el alejamiento entre los núcleos (figura 3.16). Si se consideran pequeñas oscilaciones alrededor de la posición de equilibrio R_{no} , se puede aproximar el potencial $U_n(R)$ alrededor de este punto, haciendo una expansión en serie de Taylor:

$$U_n(R) = -U_{no} + A(R - R_{no}) + B(R - R_{no})^2 + C(R - R_{no})^3 + \dots$$

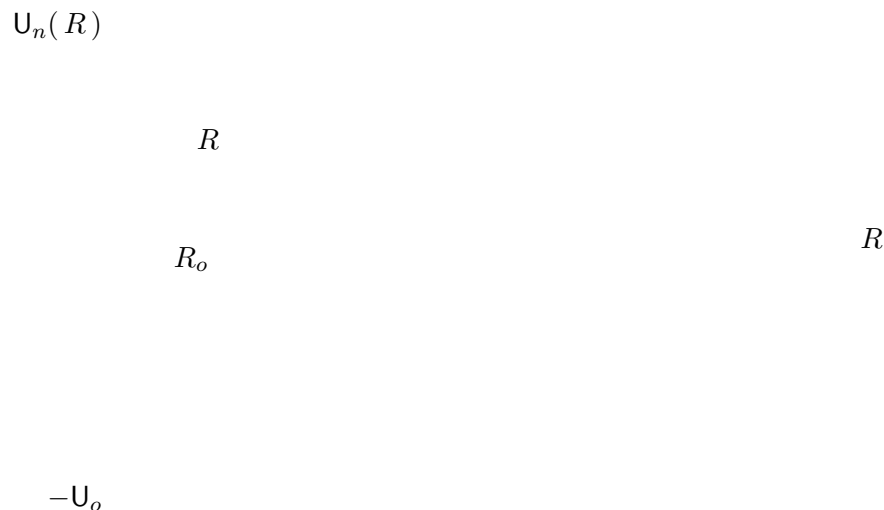


FIGURA 3.16. Potencial de Morse alrededor de la posición de equilibrio.

Se tiene que

$$U_n(R_o) = -U_{no}$$

además, en la posición de equilibrio estable

$$\left. \frac{dU_n(R)}{dR} \right|_{R=R_o} = 0$$

Por lo tanto

$$\left. \frac{dU_n(R)}{dR} \right|_{R=R_o} = [A + 2B(R - R_o) + 3C(R - R_o)^2]_{R=R_o} = A = 0$$

Llevando el origen de coordenadas a R_o por medio del cambio de variable $x = R - R_o$, $R = x + R_o$, se tiene:

$$U_n(x) + U_{no} = Bx^2 + Cx^3 + Dx^4 + \dots$$

Con este potencial, que tiene la forma de un potencial anarmónico, la ecuación nuclear (con $k = 0$) se reduce a:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + Bx^2 + Cx^3 + Dx^4 + \dots \right] \mathcal{X}_\nu(x) = E \mathcal{X}_\nu(x)$$

donde se ha notado con $\mathcal{X}_\nu(x)$ a la parte de la función \mathcal{X}_n correspondiente al movimiento vibracional.

El hamiltoniano en este caso es $\widehat{H} = \widehat{H}^0 + \widehat{H}'$ con

$$\widehat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + Bx^2$$

$$\widehat{H}' = Cx^3 + Dx^4$$

Entonces, suponiendo $B = \frac{1}{2}\mu\omega^2$, y tratando el problema con teoría de perturbaciones, siendo \widehat{H}' la perturbación, se tiene el caso ya estudiado en el ejemplo ??, para el cual se encontró que la energía (en este caso la vibracional) corregida a segundo orden es:

$$E_\nu = \hbar\omega\left(\nu + \frac{1}{2}\right) + \frac{3}{4}D\left(\frac{\hbar}{\mu\omega}\right)^2 - \frac{11}{8}C^2\left(\frac{\hbar}{\mu\omega}\right)^2\frac{1}{\mu\omega^2} - \frac{21}{8}D^2\left(\frac{\hbar}{\mu\omega}\right)^3\frac{1}{\mu\omega^2} + \dots$$

Con $\nu = 0, 1, 2, \dots \equiv$ número cuántico vibracional

Si las oscilaciones son muy pequeñas, se puede aproximar de manera aceptable el valor de energía a:

$$E_\nu \cong \hbar\omega\left(\nu + \frac{1}{2}\right)$$

Para obtener el espectro rotacional, se tiene en cuenta que el término angular en el laplaciano

$$\frac{\widehat{k}^2}{2\mu R^2} F(R) Y_{km_k}(\theta, \phi)$$

para $R = R_o$ es

$$\begin{aligned} \frac{F(R_o)}{2\mu R_o^2} \widehat{k}^2 Y_{km_k}(\theta, \phi) &= \frac{F(R_o)}{2\mu R_o^2} \hbar^2 k(k+1) Y_{km_k}(\theta, \phi) \\ &= \frac{\hbar^2 k(k+1)}{2\mu R_o^2} F(R_o) Y_{km_k}(\theta, \phi) \end{aligned}$$

Entonces la energía rotacional es:

$$E_k = \frac{\hbar^2 k(k+1)}{2\mu R_o^2}$$

Con $k = 0, 1, 2, \dots \equiv$ número cuántico rotacional

3.4.2.1. Reglas de selección

Para el espectro vibracional y rotacional hay un valor base de energía $E_k = 0$ y $E_\nu = \frac{\hbar\omega}{2}$. Existen transiciones entre diferentes niveles si la molécula interactúa con radiación electromagnética. Pero como en casos estudiados anteriormente, existen reglas de selección para estas transiciones, o sea para que la probabilidad de transición sea diferente de cero.

Para establecer estas reglas se usa la aproximación de dipolo eléctrico a la radiación electromagnética con la molécula diatómica.

Con la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo, los elementos matriciales para la amplitud de probabilidad de transición del estado base a otro estado son:

$$\langle k | \hat{\mathbf{A}}^* \cdot \hat{\mathbf{p}} | 0 \rangle \cong \langle k | c\hat{\mathbf{A}}_o^* \cdot e\vec{R} | 0 \rangle$$

con $e\vec{R} = \vec{D}$, el momento de dipolo eléctrico (figura 3.17).

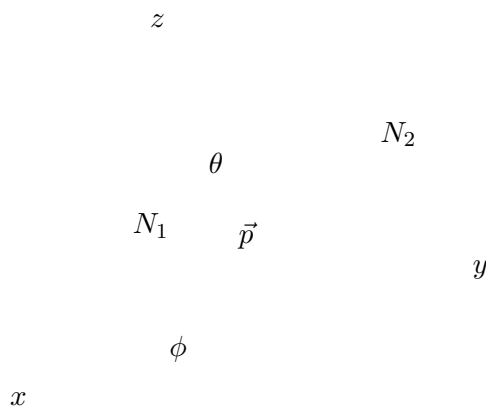


FIGURA 3.17. Momento de dipolo eléctrico.

El momento de dipolo está variando con la distancia entre los núcleos. \vec{D} se puede desarrollar en serie alrededor de la posición de equilibrio estable entre los dos núcleos:

$$\vec{D}(R) = \vec{D}_0 + \vec{D}_1(R - R_0) + \vec{D}_2(R - R_0)^2 + \dots$$

Se pueden tomar solo los dos primeros términos pues se van a considerar sólo vibraciones pequeñas alrededor de esa posición de equilibrio (con $\vec{D}_0 = e\vec{R}_0$):

$$\vec{D}(R) \cong \vec{D}_0 + \vec{D}_1(R - R_0)$$

Así, los elementos matriciales de transición son:

$$\langle k | c\hat{\mathbf{A}}_o^* \cdot (\vec{D}_0 + \vec{D}_1(R - R_0)) | 0 \rangle$$

siendo los ket $|k\rangle$

$$|k\rangle = \frac{\mathcal{X}_\nu(R)}{R} Y_{km_k}(\theta, \phi)$$

Tomando en consideración las componentes z

$$\begin{aligned} \langle k | c \hat{A}_{oz}^* \vec{D}_z | 0 \rangle &= \int \frac{\mathcal{X}_{\nu'}^*}{R} Y_{k'm'_k}^*(\theta, \phi) A_{oz}^* c [D_{oz} + D_{1z}(R - R_o)] \\ &\quad \cdot \cos \theta \frac{\mathcal{X}_\nu}{R} Y_{km_k}(\theta, \phi) R^2 dR \sin \theta d\theta d\phi \\ &= A_{oz}^* c \int \mathcal{X}_{\nu'}^* [D_{oz} + D_{1z}(R - R_o)] \mathcal{X}_\nu dR \\ &\quad \int Y_{k'm'_k}^*(\theta, \phi) Y_{km_k}(\theta, \phi) \cos \theta \sin \theta d\theta d\phi \end{aligned}$$

Entonces la probabilidad de transición depende de la ortogonalidad de los armónicos esféricos Y_{km_k} . El caso es igual a uno estudiado anteriormente, de modo que se tienen las reglas de selección para las transiciones entre niveles del espectro rotacional:

$$\Delta k = \pm 1$$

$$\Delta m_k = 0, \pm 1$$

La probabilidad de transición para la parte vibracional depende de la componente radial. para este caso se tiene:

$$\int \mathcal{X}_{\nu'}^* D_{oz} \mathcal{X}_\nu dR = D_{oz} \langle \mathcal{X}_{\nu'} | \mathcal{X}_\nu \rangle \neq 0 \quad \text{si } \nu \neq \nu'$$

considerando el segundo término:

$$\int \mathcal{X}_{\nu'}^* D_{1z} R \mathcal{X}_\nu dR - \int \mathcal{X}_{\nu'}^* D_{1z} R_o \mathcal{X}_\nu dR = \int \mathcal{X}_{\nu'}^* D_{1z} R \mathcal{X}_\nu dR - D_{1z} R_o \langle \mathcal{X}_{\nu'} | \mathcal{X}_\nu \rangle$$

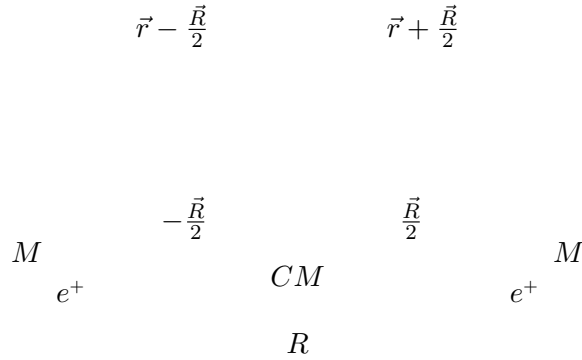
El primer término contiene a R que es impar, de manera que para probabilidad diferente de cero $\mathcal{X}_{\nu'}^*$, \mathcal{X}_ν debe ser impar y esto sucede si $\Delta \nu = \pm 1$. El segundo término es $\neq 0$ si $\nu' = \nu$.

En resumen, la regla de selección para las transiciones entre niveles del espectro vibracional se expresa como :

$$\Delta \nu = 0, \pm 1$$

En la figura 3.18 se muestra el aspecto del diagrama de energías para estos espectros, de acuerdo a estas reglas.

La energía rotacional es menor que la energía vibracional $E_{rot} = h \nu_{rot} \approx 10^{-2} h \nu_{vib}$. Nótese además que si $\Delta \nu = 0$ el espectro es puramente rotacional, y si $\Delta \nu = \pm 1$ hay cambios tanto en ν como en k , y el espectro es vibracional-rotacional.

FIGURA 3.19. Molécula de H_2^+ .

En el método de Born-Oppenheimer:

$$\phi(\vec{R}, \vec{r}) = \sum_{n'} W_{n'}(\vec{R}) \psi_{n'}(\vec{R}, \vec{r})$$

donde $W_n(\vec{R})$ satisface la ecuación

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 W_n(R) + U_n(R) W_n(R) = E W_n(R) \quad (3.65)$$

La ecuación de valores propios (3.65) ya fue estudiada para obtener el espectro vibracional y rotacional de la molécula. Ahora se estudia la ecuación de valores (3.64). Pero antes se estudia el comportamiento del potencial que aparece en esta ecuación, el cual se representa gráficamente en la figura 3.20.

Para R muy grande, el electrón estará ligado a uno de los protones y la energía del sistema es $-13,6 eV$, la energía de un átomo de hidrógeno simple. Cuando $R \rightarrow 0$ y se deja por fuera la repulsión protón-protón el electrón estará ligado a un núcleo $Z = 2$ y la energía de ligadura será $-13,6 Z^2 eV = -54,4 eV$.

La energía electrónica como función de R interpola suavemente entre estos dos valores. Cuando la energía de repulsión $\frac{e^2}{r}$ se adiciona a esta, aparece la curva para $U(R)$. Se observa que tiene la forma del potencial de Morse y existe un valor de energía mínimo en el que un protón y un átomo de hidrógeno existen ligadamente. Esta es la energía de disociación de la molécula.

La ecuación (3.64) podría resolverse usando coordenadas elípticas, pero se empleará el principio variacional, con una función de onda de prueba que refleje algo de la situación física del problema. Lo importante del análisis anterior sobre el potencial es que existe una base física para usar el método variacional usando como función de prueba una función de átomo hidrogenoide. Con esto se representa el valor esperado de la energía que se aproxima a la

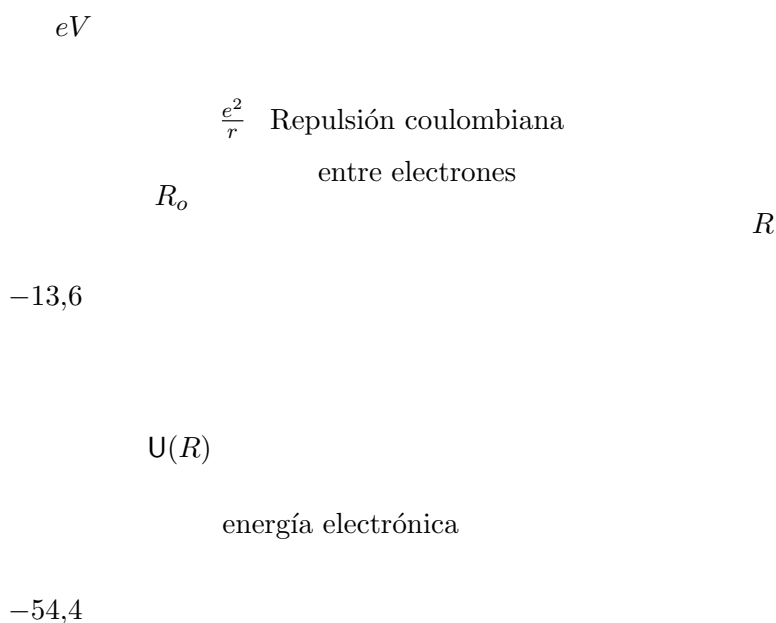


FIGURA 3.20. Comportamiento del potencial de la ecuación (3.64).

energía electrónica.

Orbitales moleculares

Una función de prueba razonable es una combinación lineal de $\psi_{100}(r_1, \vec{R})$ y $\psi_{100}(r_2, \vec{R})$, las funciones de onda del estado base del electrón ligado a cada uno de los protones, así que $r_1 = |\vec{r} - \frac{\vec{R}}{2}|$ y $r_2 = |\vec{r} + \frac{\vec{R}}{2}|$. Ya que los dos núcleos son idénticos, el hamiltoniano es simétrico bajo reflexiones en el plano que bisecta la línea que los une, esto es, el hamiltoniano es invariante bajo cambios $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ y $\vec{R} \rightarrow -\vec{R}$. Por lo tanto se pueden tomar combinaciones lineales que sean también funciones propias del operador paridad. Estas son combinaciones par e impar de:

$$\psi_{100}(r_1, \vec{R}) \equiv \psi_1(\vec{r}, \vec{R}) = \sqrt{\frac{1}{\pi a_o^3}} e^{-\frac{|\vec{r} + \vec{R}/2|}{a_o}}$$

y

$$\psi_{100}(r_2, \vec{R}) \equiv \psi_2(\vec{r}, \vec{R}) = \sqrt{\frac{1}{\pi a_o^3}} e^{-\frac{|\vec{r} - \vec{R}/2|}{a_o}}$$

Estas son las funciones de onda de prueba del electrón con cada uno de los protones, y se denominan orbitales moleculares (OM).

El método que se utilizará con estas funciones de prueba se llama método de combinación lineal de orbitales atómicos (LCOA). Para aplicarlo se toman

$$\psi_g(\vec{r}, \vec{R}') = C_+(R) [\psi_1(\vec{r}, \vec{R}') + \psi_2(\vec{r}, \vec{R}')]]$$

$$\psi_u(\vec{r}, \vec{R}') = C_-(R) [\psi_1(\vec{r}, \vec{R}') - \psi_2(\vec{r}, \vec{R}')]]$$

Donde los subíndices g y u denotan a la función par e impar respectivamente.³ Los factores de normalización están dados por:

$$\begin{aligned} \frac{1}{C_{\pm}^2} &= \langle \psi_1 \pm \psi_2 | \psi_1 \pm \psi_2 \rangle \\ &= \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle + \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle \pm 2 \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle \\ &= 2 \pm 2 \underbrace{\int d^3r \psi_1(\vec{r}, \vec{R}) \psi_2(\vec{r}, \vec{R})}_{\text{integral traslapada}=S(R)} \end{aligned}$$

La integral que aparece en esta expresión se llama integral traslapada, y puede ser calculada:

$$\begin{aligned} S(R) &= \int d^3r \psi_1(\vec{r}, \vec{R}) \psi_2(\vec{r}, \vec{R}) \\ &= \frac{1}{\pi a_o^3} \int d^3r e^{-\frac{|\vec{r}-\vec{R}/2|}{a_o}} e^{-\frac{|\vec{r}+\vec{R}/2|}{a_o}} \end{aligned}$$

Haciendo el cambio de variable $\vec{r} = \vec{r}' - \frac{\vec{R}}{2}$, entonces:

$$\begin{aligned} S(R) &= \frac{1}{\pi a_o^3} \int d^3r' e^{-\frac{|\vec{r}'-\vec{R}'|}{a_o}} e^{-r'/a_o} \\ &= \left(1 + \frac{R}{a_o} + \frac{R^2}{3a_o^2} \right) e^{-R/a_o} \end{aligned}$$

El valor de expectación de \hat{H}_0 en los dos estados es:

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle_{g,u} &= \frac{1}{2(1 \pm S(R))} \langle \psi_1 \pm \psi_2 | \hat{H}_0 | \psi_1 \pm \psi_2 \rangle = U(R) \\ &= \frac{1}{2(1 \pm S(R))} \left[\langle \psi_1 | \hat{H}_0 | \psi_1 \rangle + \langle \psi_2 | \hat{H}_0 | \psi_2 \rangle \pm \langle \psi_1 | \hat{H}_0 | \psi_2 \rangle \pm \langle \psi_2 | \hat{H}_0 | \psi_1 \rangle \right] \end{aligned}$$

³Esto proviene de las palabras alemanas *gerade* (par) y *ungerade* (impar).

$$= \frac{\langle \psi_1 | \hat{H}_0 | \psi_1 \rangle \pm \langle \psi_1 | \hat{H}_0 | \psi_2 \rangle}{1 \pm S(R)}$$

Donde se ha usado el hecho de que existe simetría bajo $\vec{R} \rightarrow -\vec{R}$.

Evaluando los elementos matriciales que aparecen en la anterior ecuación:

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | \hat{H}_0 | \psi_1 \rangle &= \int d^3r \psi_1^*(\vec{r}, \vec{R}) \left[\frac{p_e^2}{2m} - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}/2|} - \frac{e^2}{|\vec{r} + \vec{R}/2|} \right] \psi_1(\vec{r}, \vec{R}) \\ &= E_1 + \frac{e^2}{R} - e^2 \int d^3r \frac{|\psi_1(\vec{r}, \vec{R})|^2}{|\vec{r} + \vec{R}/2|} \end{aligned}$$

El primer término es la energía del estado base, $-13,6 \text{ eV}$, el segundo, la repulsión protón-protón y el último es la energía potencial electrostática debida a la distribución de carga electrónica alrededor de un protón siendo atraído por el otro protón. La integral que aparece en el tercer término es:

$$\int d^3r \frac{\left(\frac{1}{\pi a_o^3}\right) e^{-2\frac{|\vec{r}-\vec{R}/2|}{a_o}}}{|\vec{r} + \vec{R}/2|} = -\frac{1}{R} \left(1 + \frac{R}{a_o}\right) e^{-2R/a_o} + \frac{1}{R}$$

luego

$$\langle \psi_1 | \hat{H}_0 | \psi_1 \rangle = E_1 + \frac{e^2}{R} \left(1 + \frac{R}{a_o}\right) e^{-2R/a_o}$$

De manera similar se encuentra que:

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | \hat{H}_0 | \psi_2 \rangle &= \int d^3r \psi_1^*(\vec{r}, \vec{R}) \left[E_1 + \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{|\vec{r} + \vec{R}/2|} \right] \psi_2(\vec{r}, \vec{R}) \\ &= \left(E_1 + \frac{e^2}{R} \right) S(R) - e^2 \int d^3r \frac{\psi_1^*(\vec{r}, \vec{R}) \psi_2(\vec{r}, \vec{R})}{|\vec{r} + \vec{R}/2|} \end{aligned}$$

La integral del tercer término es:

$$\int d^3r \frac{\psi_1^*(\vec{r}, \vec{R}) \psi_2(\vec{r}, \vec{R})}{|\vec{r} + \vec{R}/2|} = \frac{1}{a_o} \left(1 + \frac{R}{a_o}\right) e^{-R/a_o}$$

luego:

$$\langle \psi_1 | \hat{H}_0 | \psi_2 \rangle = \left(E_1 + \frac{e^2}{R} \right) S(R) - \frac{e^2}{a_o} \left(1 + \frac{R}{a_o}\right) e^{-R/a_o}$$

$$\begin{aligned}
&= \left(E_1 + \frac{e^2}{R}\right) \left(1 + \frac{R}{a_o} + \frac{R^2}{3a_o^2}\right) e^{-R/a_o} - \frac{e^2}{a_o} \left(1 + \frac{R}{a_o}\right) e^{-R/a_o} \\
&= E_1 e^{-R/a_o} + E_1 \frac{R}{a_o} e^{-R/a_o} + E_1 \frac{R^2}{3a_o^2} e^{-R/a_o} + \frac{e^2}{R} e^{-R/a_o} \\
&\quad + \frac{e^2}{a_o} e^{-R/a_o} + \frac{e^2 R}{3a_o^2} e^{-R/a_o} - \frac{e^2}{a_o} e^{-R/a_o} - \frac{e^2 R}{a_o^2} e^{-R/a_o} \\
&= E_1 \frac{R^2}{3a_o^2} e^{-R/a_o} + \left(E_1 - \frac{2}{3} \frac{e^2}{a_o}\right) \frac{R}{a_o} e^{-R/a_o} + E_1 e^{-R/a_o} + \frac{e^2}{R} e^{-R/a_o}
\end{aligned}$$

Llamando $R/a_o = y$ y $e^2/a_o = -2E_1$:

$$\begin{aligned}
\langle \psi_1 | \hat{H}_0 | \psi_1 \rangle &= E_1 - \frac{2E_1}{y} (1+y) e^{-2y} \\
\langle \psi_1 | \hat{H}_0 | \psi_2 \rangle &= \left(1 - \frac{2}{y}\right) \left(1 + y + \frac{y^2}{3}\right) e^{-y} \\
S(R) &= \left(1 + y + \frac{y^2}{3}\right) e^{-y}
\end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$\langle \hat{H} \rangle_{g,u} = E_1 \frac{1 - \frac{2}{y} (1+y) e^{-2y} \pm \left[\left(1 - \frac{2}{y}\right) \left(1 + y + \frac{y^2}{3}\right) e^{-y} - 2(1+y) e^{-y} \right]}{1 \pm \left(1 + y + \frac{y^2}{3}\right) e^{-y}} = U_{g,u}(R)$$

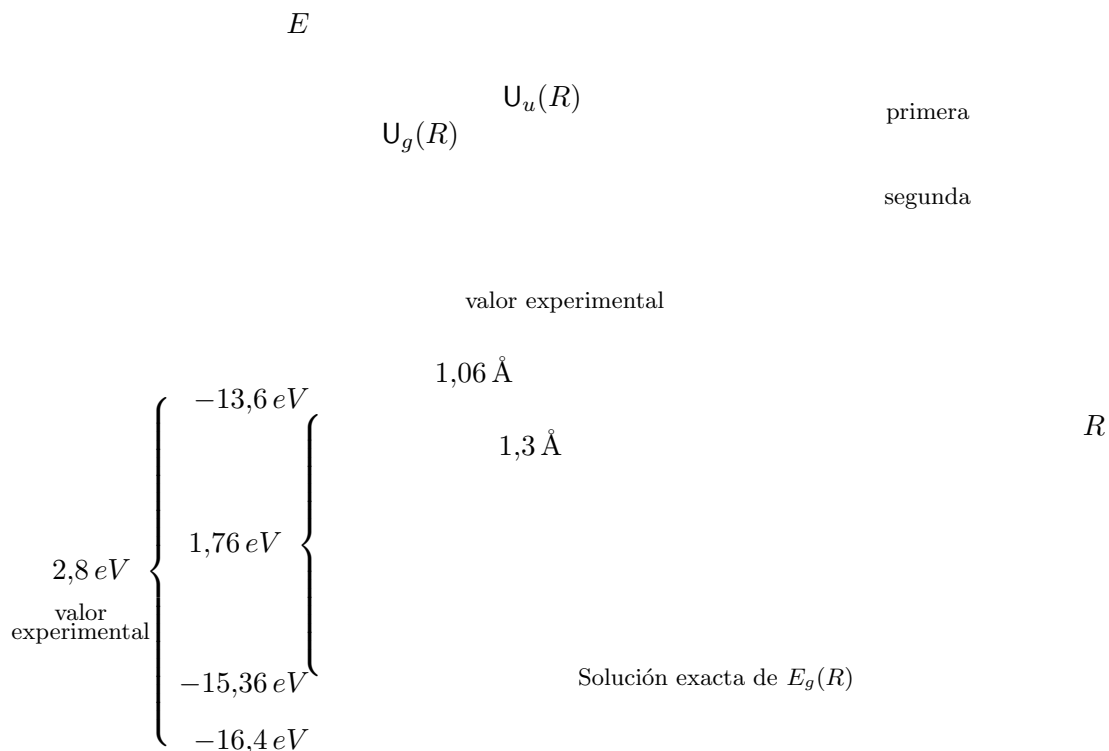
Minimizando $\langle \hat{H} \rangle_{g,u}$ respecto a R se encuentran R_0 y U_0 . La figura 3.21 muestra la energía como función de $R/a_o y$.

La solución exacta, según el principio variacional, debe bajar la curva obtenida, difiriendo un poco del mínimo. En nuestra aproximación, se observa que la solución par (g) conduce a ligadura, mientras la impar (u) no. La diferencia entre las soluciones par (g) e impar (u) es que en la *primera* el electrón tiene más alta probabilidad de ser localizado entre los dos protones, donde la contribución atractiva está maximizada. En la *segunda* el electrón tiende a ser excluido de la región entre los dos protones y no hay nada entre ellos.

Entonces la función de onda de prueba no es tan compacta como debería ser. La razón es que cuando R es pequeño, la función de onda debería aproximarse a la de un ión He^+ , cosa que no sucede. Se podría perfeccionar el cálculo introduciendo una carga efectiva para el protón y minimizar $\langle \hat{H}_0 \rangle_g$ con respecto a aquel parámetro en adición a R .

Molécula de H_2

Consiste de dos protones y dos electrones, como se ilustra en la figura 3.22.

FIGURA 3.21. Energía en función de R/a_0 .

Ya que hay dos electrones (en contraste a la molécula de H_2^+ donde hay solo una), el principio de exclusión de Pauli y el espín electrónico hacen la diferencia respecto al caso anterior.

Rotulando los protones con A , B , y los electrones con 1 y 2, el hamiltoniano tiene la forma:

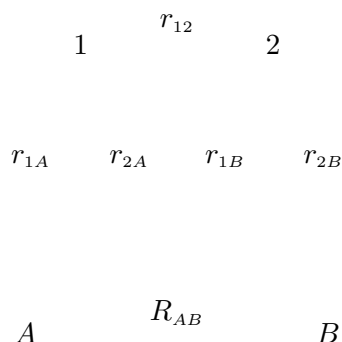
$$H = H_1 + H_2 + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R_{AB}}$$

donde

$$H_i = \frac{p_i^2}{2m} - \frac{e^2}{r_{Ai}} - \frac{e^2}{r_{Bi}}$$

depende únicamente de las coordenadas del electrón i relativas al núcleo.

Se calculará la cota más alta de $U(R_{AB})$ a través de la construcción del valor de expectación de H con una función de onda de prueba.

FIGURA 3.22. Molécula de H_2 .

Ya que

$$\hat{H}_i = H_i + \frac{e^2}{R_{AB}}$$

no es más que la expresión de los hamiltonianos para la molécula de H_2^+ , intuitivamente se toma como función de onda de prueba un producto de dos funciones $1s \sigma_g$ para la molécula de H_2^+ :

$$\psi_g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{2[1 + S(R_{AB})]} \underbrace{[\psi_A(\vec{r}_1) + \psi_B(\vec{r}_1)] [\psi_A(\vec{r}_2) + \psi_B(\vec{r}_2)]}_{\text{función simétrica}} \underbrace{\chi_{\text{singlete}}}_{\text{antisimétrica}}$$

$$\psi_g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{2[1 + S(R_{AB})]} \cdot \underbrace{\left[\underbrace{(\psi_A(\vec{r}_1)\psi_A(\vec{r}_2) + \psi_B(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2))}_{\text{término iónico}} + \underbrace{(\psi_A(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2) + \psi_B(\vec{r}_1)\psi_A(\vec{r}_2))}_{\text{término covalente}} \right]}_{\text{producto de orbitales moleculares}} \chi_{\text{sin}}$$

El valor esperado de \hat{H} es:

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= \langle \psi_g | \hat{H} | \psi_g \rangle \\ &= \langle \psi_g | \left[\left(\hat{H}_1 - \frac{e^2}{R_{AB}} \right) + \left(\hat{H}_2 - \frac{e^2}{R_{AB}} \right) + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R_{AB}} \right] | \psi_g \rangle \\ &= \langle \psi_g | \hat{H}_1 | \psi_g \rangle + \langle \psi_g | \hat{H}_2 | \psi_g \rangle + \langle \psi_g | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi_g \rangle - \frac{e^2}{R_{AB}} \langle \psi_g | \psi_g \rangle \end{aligned}$$

$$= U(R_{AB}) + U(R_{AB}) + \langle \psi_g | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi_g \rangle - \frac{e^2}{R_{AB}}$$

$$\langle \hat{H} \rangle = 2U(R_{AB}) - \frac{e^2}{R_{AB}} + \langle \psi_g | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi_g \rangle$$

Si se evalúa $\langle \psi_g | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi_g \rangle$ y se minimiza con respecto a la separación R_{AB} , se encuentra que la energía de ligadura y separación internuclear están dadas por

$$U_o^{\text{var}} = -2,68 \text{ eV}$$

$$R_o^{\text{var}} = 0,85 \text{ \AA}$$

Los valores experimentales son:

$$U_o^{\text{exp}} = -4,75 \text{ eV}$$

$$R_o^{\text{exp}} = 0,74 \text{ \AA}$$

Luego, la aproximación no es buena.

Método de Heitler-London (Valence Bound)

Se usa como función de prueba en el principio variacional:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sqrt{\frac{1}{2[1+S^2(R_{AB})]}} \left[\psi_A(\vec{r}_1) \psi_B(\vec{r}_2) + \psi_A(\vec{r}_2) \psi_B(\vec{r}_1) \right] \chi_{\text{sing}}$$

Definiendo $\psi_A(\vec{r}_i) \equiv \psi_{Ai}$, y $\psi_B(\vec{r}_i) \equiv \psi_{Bi}$, para simplificar escritura, se tiene:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \frac{1}{2(1+S^2)} \langle \psi_{A1} \psi_{B2} + \psi_{A2} \psi_{B1} | \hat{H} | \psi_{A1} \psi_{B2} + \psi_{A2} \psi_{B1} \rangle$$

$$= \frac{1}{1+S^2} \langle \psi_{A1} \psi_{B2} + \psi_{A2} \psi_{B1} | \left[T_1 + T_2 - \frac{e^2}{r_{A1}} - \frac{e^2}{r_{A2}} \right. \\ \left. - \frac{e^2}{r_{B1}} - \frac{e^2}{r_{B2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{AB}} \right] | \psi_{A1} \psi_{B2} + \psi_{A2} \psi_{B1} \rangle$$

donde

$$\left(T_1 - \frac{e^2}{r_{A1}} \right) \psi_{A1} = E_1 \psi_{A1}$$

$$\left(T_1 - \frac{e^2}{r_{A2}} \right) \psi_{A2} = E_1 \psi_{A2}$$

$$\left(T_2 - \frac{e^2}{r_{B1}}\right) \psi_{B1} = E_2 \psi_{B1}$$

$$\left(T_2 - \frac{e^2}{r_{B2}}\right) \psi_{B2} = E_2 \psi_{B2}$$

luego:

$$E$$

R

$$n = 2$$

$$\begin{array}{r}
 \nu = 6 \\
 \nu = 5 \\
 \nu = 4 \\
 \nu = 3 \quad n = 1 \\
 \nu = 2 \\
 \nu = 1 \\
 \nu = 0
 \end{array}$$

FIGURA 3.23. Espectro de la molécula diatómica.

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{1}{1 + S^2} \left(\langle \psi_{A1} \psi_{B2} | \left[2E_1 - \frac{e^2}{r_{B1}} - \frac{e^2}{r_{A2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R_{AB}} \right] | \psi_{A1} \psi_{B2} \rangle \right)$$

$$\begin{aligned}
& + \langle \psi_{A1} \psi_{B2} | \left[2E_1 - \frac{e^2}{r_{B2}} - \frac{e^2}{r_{A1}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R_{AB}} \right] | \psi_{A2} \psi_{B1} \rangle \rangle \\
& = \frac{1}{1 + S^2} \left[(2E_1 + \frac{e^2}{R_{AB}})(1 + S^2) - 2e^2 \langle \psi_{A1} | \frac{1}{r_{B1}} | \psi_{A1} \rangle \right. \\
& \quad \left. - 2e^2 S \langle \psi_{A1} | \frac{1}{r_{A1}} | \psi_{B1} \rangle + e^2 \iint \frac{|\psi_{A1}|^2 |\psi_{B2}|^2}{r_{12}} + e^2 \iint \frac{\psi_{A1}^* \psi_{B1} \psi_{B2}^* \psi_{A2}}{r_{12}} \right]
\end{aligned}$$

Evaluando lo anterior y minimizando se encuentra

$$E_0^{(HL)} = -3,14 \text{ eV}$$

$$R_0^{HL} = 0,87 \text{ \AA}$$

Estos dos valores mejoran un poco respecto al resultado experimental.

En la figura 3.23 se muestra el aspecto del espectro de energía de la molécula teniendo en cuenta la parte electrónica, vibracional y rotacional.

EJERCICIOS 3.4.

- En la molécula de HCl se ha observado algunas líneas de absorción con números de onda (en cm^{-1}) 83.03, 103.73, 124.30, 145.03, 165.51, 185.86
 - ¿Son estas líneas transiciones vibracionales o rotacionales?
 - ¿Cuáles son sus frecuencias características?
 - ¿Qué valores de J corresponden a estas y cual es el momento de inercia del HCl ?
 - Estime la separación entre los núcleos.
- ¿Cuál es la razón del número de moléculas de HCl en un estado con $J = 10$ al número en un estado con $J = 0$, si el gas de moléculas se encuentra a una temperatura de 300 K ?
- Considere la energía vibracional y rotacional de una molécula en la aproximación

$$E_j(R) = \frac{1}{2} m\omega^2(R - R_0)^2 + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2mR^2}$$

Encuentre la posición donde la energía es un mínimo. Si el momento de inercia de la molécula se calcula usando la nueva separación internuclear, muestre que la energía rotacional puede escribirse como:

$$E_j = A J(J+1) + B [J(J+1)]^2 + \dots$$

Determine los coeficientes A y B (el último es el efecto de distorsión centrífuga).

Capítulo 4

Introducción a la teoría de colisiones

La estructura atómica, molecular y nuclear ha sido ampliamente explorada a través de la espectroscopía y esto ha sido posible debido a la existencia de los estados base. En cierto sentido se puede entender a la espectroscopía como un proceso de dispersión. Por ejemplo, el átomo en el estado base es excitado por proyectiles (estos pueden ser electrones de un tubo de descarga o también fotones) y entonces se observan los fotones emitidos cuando el átomo regresa del estado excitado al estado base o a otro estado de menor energía. Típicamente este proceso de excitación no se describe como una colisión ya que el átomo tiene niveles de energía muy bien definidos, en los cuales éste permanece durante tiempos enormemente grandes comparados con los tiempos de colisión y por lo tanto es posible separar el *decaimiento* del proceso de excitación.¹ En particular, las características del decaimiento no dependen del modo particular de excitación.

Cuando se intenta tener información sobre la naturaleza de los constituyentes de la materia y de sus interacciones sobre escalas atómicas y subatómicas, la única técnica experimental conocida es la de dispersión de diversas partículas cuando chocan con blancos específicos. En núcleos y también en partículas elementales existen niveles de energía, pero frecuentemente la vida media de éstos no es lo suficientemente larga como para permitir una separación entre la excitación y el decaimiento, puesto que típicamente la dispersión resonante está acompañada de un fondo de dispersión no resonante, y la separación de las dos es normalmente complicada.

La espectroscopía molecular se realiza gracias a procesos de dispersión en los cuales un haz (por ejemplo de electrones) incide sobre una molécula, figura 4.1, y como resultado del proceso se obtiene el espectro molecular, dividido en tres partes: (a) el espectro rotacional, de origen nuclear, cuyo rango de energías es del orden de $\sim 10^{-4} eV$ (infrarrojo lejano), (b) el espectro vibracional, de origen nuclear, con energías del orden de $\sim 10^{-2} eV$ (infrarrojo cercano), (c) Espectro electrónico, de origen electrónico, con rango de energías del orden de $\sim 1 eV$ (visible y ultravioleta cercano).

En la espectroscopía atómica, el haz incide sobre un átomo, figura 4.2, emitiéndose ra-

¹La vida media del estado $2p$ del hidrógeno es $1,6 \times 10^{-9} s$ que es bastante grande comparado con el tiempo característico de excitación $2 \times 10^{-17} s$.

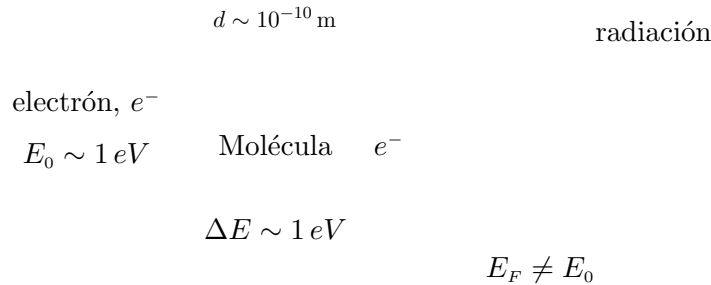


FIGURA 4.1. Espectroscopía molecular.

diación en el rango del visible o ultravioleta cercano (espectro atómico de origen electrónico), del orden de $\sim 1 \text{ eV}$.

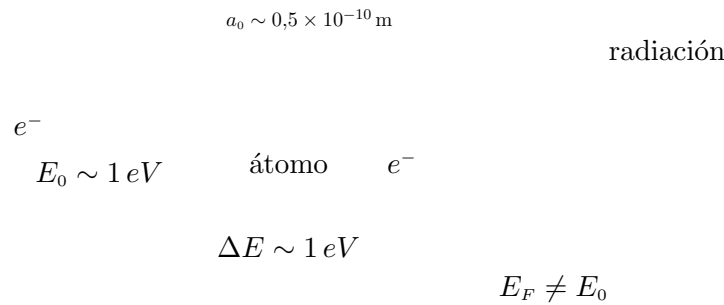


FIGURA 4.2. Espectroscopía atómica.

En otro proceso llamado dispersión Rutherford, un núcleo de helio (He^{++}) incide sobre un núcleo pesado siendo desviado como se ilustra en la figura 4.3. La energía asociada a este proceso es del orden de $\sim 1 \text{ MeV}$.

En la figura 4.4 se ilustra de manera general un proceso de dispersión. Tanto la partícula incidente como el blanco se toman como si fueran partículas sin estructura. El potencial de interacción electrostática es:

$$V(r) = k \frac{Z_1 Z e^2}{r}$$

En 4.4(a) se muestra la situación clásica, y en la figura 4.4(b) se ilustra la representación de la colisión en el espacio de momentos. El ángulo de dispersión es θ , \vec{p} es el momento del electrón incidente y \vec{q} es el momento transferido al blanco.

$$\begin{array}{ccc}
 & d \sim 10^{-15} \text{ m} & \\
 He^{++} & & \\
 E_0 \sim 1 \text{ MeV} & \text{Núcleo} & He^{++} \\
 \Delta E \sim 1 \text{ MeV} & & \\
 & & E_F \neq E_0
 \end{array}$$

FIGURA 4.3. Dispersión Rutherford.

$$\begin{array}{ccc}
 & \vec{r} & \vec{p}' \\
 \text{Trayectoria clásica} & Z_1 e & \theta \\
 Ze & & \vec{p} \quad \vec{q} = \vec{p} - \vec{p}'
 \end{array}$$

(a) (a) Trayectoria clásica.

(b) (b) Representación en momento.

FIGURA 4.4. Proceso de dispersión.

La dispersión de electrones por núcleos se representa en la figura 4.5. En este caso incide una partícula sin estructura sobre una partícula blanco con estructura. El rango de energías es del orden de $\sim 10^2 \text{ MeV}$.

Otro caso de partícula incidente sin estructura sobre partícula blanco con estructura, es la dispersión de electrones por nucleones (figura 4.6). En estos procesos el rango de energías es del orden de $\sim 1 \text{ GeV}$.

En este caso se presentan dos tipos de colisión: elástica o inelástica. Las dos situaciones se representan a través de los diagramas de Feynmann en las figuras 4.7(a) y 4.7(b) respectivamente.

En este capítulo se desarrollan los conceptos elementales relacionados a los problemas de colisiones. Los resultados de los experimentos de colisiones son expresados por medio de cantidades conocidas como secciones eficaces de dispersión, las cuales están directamente relacionadas con el comportamiento asintótico de las soluciones estacionarias de la ecuación

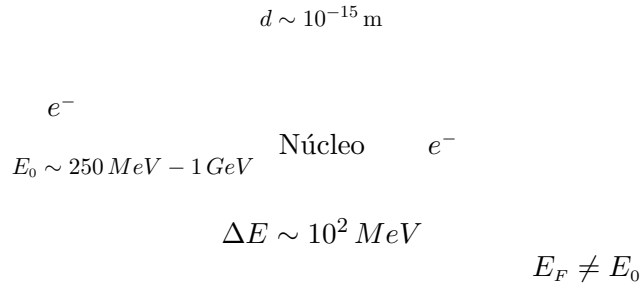


FIGURA 4.5. Dispersión de electrón por núcleos.

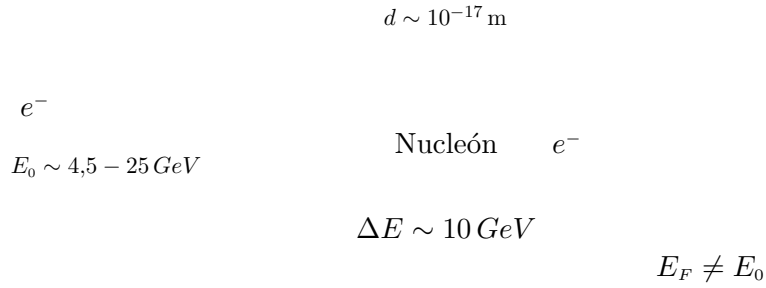
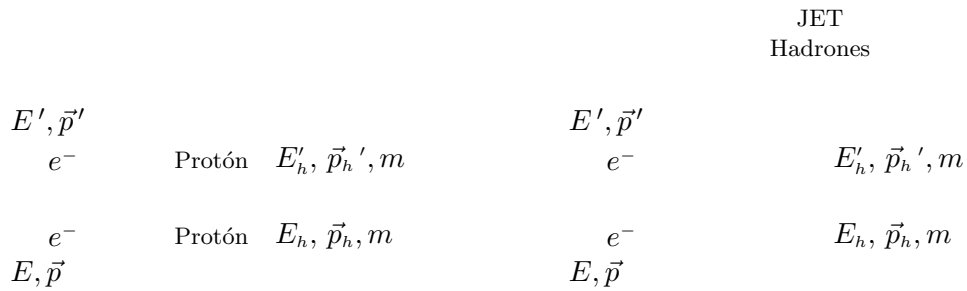


FIGURA 4.6. Dispersión de electrón por nucleones.



(a) Colisión elástica.

(b) Colisión inelástica.

FIGURA 4.7. Diagramas de Feynmann para representar la colisión de electrones con nucleones .

de Schrödinger. Primero se dará una definición de sección eficaz válida tanto en la formulación clásica como en la cuántica. A continuación se desarrollará la técnica de separación del

movimiento del centro de masa, que permite que el problema de colisión de dos partículas que interactúan entre sí a través de un potencial que depende de la distancia, $V(r)$, se reduzca al de una partícula de masa reducida sometida a un potencial central.

En seguida, se estudiará la dispersión de una partícula debido a un potencial central y se introduce el método de corrimiento de fase en el contexto de la aproximación de ondas parciales. Posteriormente se introduce la llamada aproximación de Born, y por último se considera la dispersión de Rutherford originada por un potencial de Coulomb $V_c(r) \sim \frac{1}{r}$.

4.1. Sección eficaz y luminosidad

Como se señaló previamente, las colisiones son los procesos más importantes usados para estudiar la estructura en física subatómica. El comportamiento de una colisión es expresado normalmente en términos de una sección eficaz. Para definir la sección eficaz, se asume un haz de partículas incidentes sobre un blanco, el cual se comporta como un centro dispersor (o un conjunto de estos).

Considérese inicialmente una partícula con energía E incidiendo sobre el blanco, como se muestra en la figura 4.8. La partícula es desviada por un centro dispersor, de modo que emerge con un ángulo θ respecto a la dirección inicial. El parámetro de impacto es b .

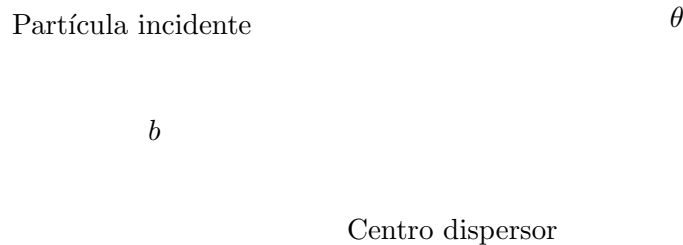


FIGURA 4.8. Partícula incidiendo sobre un centro dispersor.

De manera más general, se tienen partículas incidiendo dentro de un *parche* infinitesimal de área $d\sigma$, llamada sección eficaz de dispersión, dentro de un correspondiente ángulo sólido $d\Omega$ (figura 4.9) .

El factor de proporcionalidad $D(\theta) \equiv \frac{d\sigma}{d\Omega}$ se llama sección eficaz diferencial de dispersión.

En términos del parámetro de impacto y el ángulo azimutal ϕ , figura 4.9, se puede expresar $d\sigma = b db d\phi$ y $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$, de modo que:

$$D(\theta) = \frac{b db d\phi}{\sin\theta d\theta d\phi} = \frac{b}{\sin\theta} \left| \frac{db}{d\theta} \right| \quad (4.1)$$

Ya que θ es típicamente una función decreciente de b , la derivada es normalmente negativa y por eso se toma el valor absoluto.

La sección eficaz total, es la integral de $D(\theta)$ sobre todo el ángulo sólido:

$$\sigma_{\text{tot}} = \int D(\theta) d\Omega \quad (4.2)$$

y en otras palabras, esta es el área total del haz incidente que es dispersado por el blanco. Por ejemplo, en el caso de una esfera dura de radio R que dispersa partículas ligeras, la sección eficaz diferencial de dispersión $D(\theta) = \frac{R^2}{4}$ y así la sección eficaz total es:

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{R^2}{4} \int d\Omega = \pi R^2 \quad (4.3)$$

La sección eficaz tiene unidades de área y estas se relacionan con las dimensiones subatómicas en barns(b) o fracciones decimales de barns, donde

$$1 b = 10^{-28} m^2 = 100 fm^2$$

siendo

$$1 fm = 1 Fermi = 10^{-15} m$$

Finalmente, se supone que se tiene un haz de partículas incidente, con intensidad uniforme (o luminosidad como se le conoce en física de partículas):

$$\begin{array}{ccc}
 d\sigma & & d\Omega = (\text{sen } \theta d\theta) d\phi \\
 & \phi & \\
 & & \\
 & & \\
 b & & \\
 & & \\
 & b d\phi & \theta \\
 & db & \\
 & & d\theta \\
 d\sigma = (b d\phi) db = b db d\phi & &
 \end{array}$$

FIGURA 4.9. Partícula incidiendo sobre un área.

$\mathcal{L} \equiv$ número de partículas incidentes por unidad de área por unidad de tiempo.

El número de partículas contenidas en el área $d\sigma$ (y que son dispersadas en el ángulo $d\Omega$), por unidad de tiempo es:

$$dN = \mathcal{L} d\sigma = \mathcal{L} D(\theta) d\Omega \quad (4.4)$$

así:

$$D(\theta) = \frac{1}{\mathcal{L}} \frac{dN}{d\Omega} \quad (4.5)$$

Esta es la definición de sección eficaz diferencial, ya que hace alusión a cantidades que se obtienen fácilmente en el laboratorio. Si el detector acepta partículas dispersadas dentro de un ángulo sólido $d\Omega$, simplemente censa el número de partículas por unidad de tiempo N , y lo divide por $d\Omega$, y normaliza a la luminosidad del haz incidente.

4.2. Aproximación de ondas parciales

4.2.1. Sistema de dos partículas con interacción $V(\mathbf{r})$

Considérese el caso tridimensional de dos partículas de masas m_1 y m_2 interactuando a través de un potencial $V(r)$ que depende exclusivamente de la separación entre las partículas, $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$.

Inicialmente considerando que las dos partículas no interactúan entre sí, el hamiltoniano del sistema es:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m_2} \quad (4.6)$$

cuya ecuación de valores propios es:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 \right) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (4.7)$$

donde

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) \quad (4.8)$$

$$= C e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_1 + i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_2} \quad (4.9)$$

y

$$E = E_1 + E_2 \quad (4.10)$$

siendo $k_1^2 = \frac{2m_1 E_1}{\hbar^2}$, y $k_2^2 = \frac{2m_2 E_2}{\hbar^2}$.

Con el cambio de coordenadas

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \quad (4.11)$$

$$\vec{R} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2} \quad (4.12)$$

se encuentra que la energía es:

$$E = \frac{\hbar^2 K^2}{2M} + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} = \frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2\mu} \quad (4.13)$$

donde se han usado las definiciones $M = m_1 + m_2$, $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$, $P = \hbar K$, y $p = \hbar k$.

La función de onda escrita en las nuevas coordenadas es:

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = C e^{i\vec{K} \cdot \vec{R} + i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (4.14)$$

Siendo la primera parte de la exponencial la correspondiente a la función de onda del centro de masa y el segundo término a la función de onda de la partícula de masa reducida μ .

Cuando hay interacción, el potencial de interacción entre las partículas depende de la distancia $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = r$. En coordenadas \vec{r}_1, \vec{r}_2 , el hamiltoniano del sistema es:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m_2} + \hat{V}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \quad (4.15)$$

y en coordenadas \vec{R} y \vec{r} :

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + \hat{V}(r) \quad (4.16)$$

La ecuación de valores propios de este hamiltoniano es:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(r) \right) \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (4.17)$$

Teniendo en cuenta que el potencial $V(r)$ solo depende de la coordenada \vec{r} , la solución $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ se puede escribir como:

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = C e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \phi(\vec{r}) \quad (4.18)$$

Realizando algunos pasos algebraicos se encuentra reemplazando (4.18) en (4.17) que:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(r) \right) \phi(\vec{r}) = E_1 \phi(\vec{r}) \quad (4.19)$$

donde

$$E_1 = E - \frac{\hbar^2 K^2}{2M_T} \quad (4.20)$$

Así, el problema de los dos cuerpos interactuando se ha reducido al de una partícula de masa μ sometida a un potencial central $V(r)$.

4.2.2. Partícula en potencial central

Sea una partícula de masa μ moviéndose en un campo de fuerza central, y sea \vec{r} el vector que indica su posición con respecto a un sistema de coordenadas. El hamiltoniano del sistema es:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + \hat{V}(r)$$

y su ecuación de valores propios:

$$H \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (4.21)$$

El operador \hat{H} conmuta con el operador momento angular orbital $\hat{\mathbf{L}}$:

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}] = [\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}] = \hat{0}$$

O sea, el momento angular es una constante de movimiento para la partícula moviéndose en un potencial central.

Los operadores \hat{H} , \hat{L}_z y \hat{L}^2 también conmutan entre sí:

$$[\hat{H}, \hat{L}_z] = [\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{L}_z, \hat{L}^2] = \hat{0}$$

Por lo tanto, las funciones propias de energía también son funciones propias de \hat{L}_z y \hat{L}^2 . Luego, en coordenadas esféricas, estas funciones deben ser de la forma

$$\psi(\vec{r}) = R_E(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (4.22)$$

En el apéndice H se demuestra que \hat{p}^2 se puede escribir como:

$$\hat{p}^2 = \frac{\hat{L}^2}{r^2} - \frac{\hbar^2}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$$

Usando el anterior resultado, se tiene:

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} \quad (4.23)$$

La ecuación (4.21) se puede escribir como

$$\left(\hat{T} + \hat{V}(r) \right) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

Luego, reemplazando (4.23) en (4.21):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (4.24)$$

reemplazando (4.22) en (4.24):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\widehat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] R_E(r) Y_{lm}(\theta, \phi) = E R_E(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

y teniendo en cuenta que

$$\widehat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

se obtiene:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] R_E(r) = E R_E(r) \quad (4.25)$$

la cual se puede escribir como:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d}{dr} \right) + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_{nl_m}(r) + V(r) R_{nl_m}(r) = E R_{nl_m}(r)$$

se observa que no hay dependencia sobre m . Así, para un l dado siempre habrá degeneramiento de orden $(2l+1)$, ya que todos los valores de m tendrán la misma energía. Luego, omitiendo el índice m en la función radial, (4.25) se puede escribir como

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) R_{nl}(r) - \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] R_{nl}(r) + \frac{2\mu E}{\hbar^2} R_{nl}(r) = 0 \quad (4.26)$$

Asumiendo que los potenciales que se considerarán estarán restringidos a aquellos que vayan a cero en $r \rightarrow \infty$ más rápido que $\frac{1}{r}$ (sin considerar el potencial de Coulomb que se estudiará mas adelante). De esta forma los potenciales de interés satisficieran la condición:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} r V(r) = 0 \quad (4.27)$$

Introduciendo la notación

$$U_{nl}(r) = r R_{nl}(r)$$

se sigue que

$$R_{nl}(r) = \frac{1}{r} U_{nl}(r). \quad (4.28)$$

Ya que

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) \frac{U_{nl}(r)}{r} = \frac{d^2}{dr^2} \left(\frac{U_{nl}(r)}{r} \right) + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \left(\frac{U_{nl}(r)}{r} \right)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{d}{dr} \left[\frac{1}{r} \frac{dU_{nl}(r)}{dr} - \frac{1}{r^2} U_{nl}(r) \right] + \frac{2}{r} \left[\frac{1}{r} \frac{dU_{nl}(r)}{dr} - \frac{1}{r^2} U_{nl}(r) \right] \\
&= \frac{1}{r} \frac{d^2 U_{nl}(r)}{dr^2} - \frac{1}{r^2} \frac{dU_{nl}(r)}{dr} - \frac{1}{r^2} \frac{dU_{nl}(r)}{dr} \\
&\quad + \frac{2}{r^3} U_{nl}(r) + \frac{2}{r^2} \frac{dU_{nl}(r)}{dr} - \frac{2}{r^3} U_{nl}(r) \\
&= \frac{1}{r} \frac{d^2 U_{nl}(r)}{dr^2},
\end{aligned}$$

entonces la ecuación (4.26) se reduce a

$$\frac{1}{r} \frac{d^2 U_{nl}(r)}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E - V(r) - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] \frac{U_{nl}(r)}{r} = 0,$$

ó equivalentemente

$$\frac{d^2 U_{nl}(r)}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E - V(r) - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] U_{nl}(r) = 0. \quad (4.29)$$

Esta es una ecuación unidimensional con las siguientes condiciones:

1. El potencial $V(r)$ se altera por la adición de un potencial centrífugo de repulsión

$$V(r) \rightarrow V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$

2. Se requiere que $U_{nl}(0) = 0$ para que la función de onda sea finita en el origen.

Las anteriores condiciones significan que la partícula se encuentra sometida a un potencial efectivo, y que la probabilidad de encontrar la partícula en el centro de fuerza es cero.

Por ejemplo para un potencial $V(r)$ cuadrado (figura 4.10) en el límite $r \rightarrow 0$ (cerca al origen), los términos dominantes de (4.29) son:

$$\frac{d^2 U}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} U \approx 0, \quad (4.30)$$

Puesto que la función de onda se anula en $r \rightarrow 0$, se propone como Ansatz:

$$U(r) \sim r^s \quad (4.31)$$

reemplazando (4.31) en (4.30):

$$s(s-1)r^{s-2} - \frac{l(l+1)}{r^2} r^s \approx 0$$

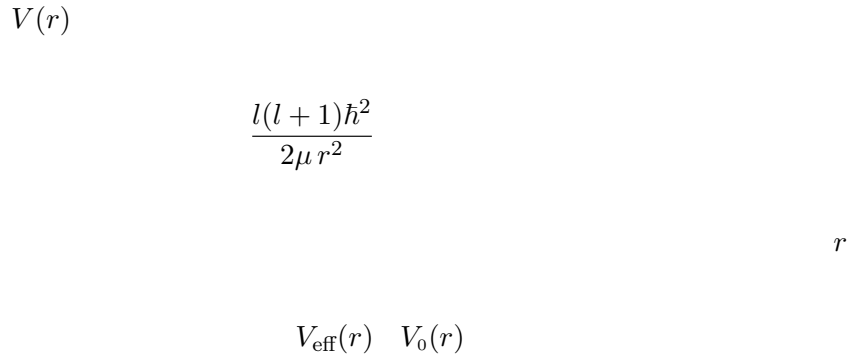


FIGURA 4.10. Potencial efectivo debido a la adición de un potencial centrífugo.

luego

$$s(s-1) - l(l+1) = 0$$

Así que

$$s = \begin{cases} l+1 \\ -l \end{cases}$$

La solución que satisface la condición $U(0) = 0$, o sea la solución que se comporta como r^{l+1} , se llama solución regular. La solución que se comporta como r^{-l} se llama irregular. En términos de $R(r)$, teniendo en cuenta (4.28), las soluciones son de la forma:

$$R(r) \sim \begin{cases} r^l & \text{Solución regular} \\ r^{-l-1} & \text{Solución irregular} \end{cases} \quad (4.32)$$

Para $r \rightarrow \infty$, en la ecuación (4.29) se pueden despreciar los dos últimos términos:

$$\frac{d^2 U}{dr^2} + \frac{2\mu E}{\hbar^2} U \simeq 0 \quad (4.33)$$

La condición de normalización de la función de onda implica que

$$\begin{aligned} 1 &= \int d^3 r |\psi(\vec{r})|^2 \\ &= \int_0^\infty r^2 dr \int d\Omega |R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \int_0^{\infty} r^2 dr |R_{nl}(r)|^2 \int d\Omega |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 \\
&= \int_0^{\infty} |U_{nl}(r)|^2 dr.
\end{aligned} \tag{4.34}$$

Luego, la función de onda debe desaparecer en el infinito. Así que para $E < 0$ se puede escribir:

$$\frac{2\mu E}{\hbar^2} = -\alpha^2 \tag{4.35}$$

y la ecuación (4.33) será

$$\frac{d^2U}{dr^2} - \alpha^2 U = 0, \tag{4.36}$$

siendo su solución asintótica:

$$U(r) \sim e^{-\alpha r}. \tag{4.37}$$

Si $E > 0$ se escribe

$$\frac{2\mu E}{\hbar^2} = k^2 \tag{4.38}$$

y la ecuación (4.33) será

$$\frac{d^2U}{dr^2} + k^2 U = 0, \tag{4.39}$$

siendo su solución asintótica:

$$U(r) \sim e^{ikr} \tag{4.40}$$

entonces

$$R^l(r) \simeq \frac{e^{ikr}}{r} \tag{4.41}$$

es decir, la solución para r grandes, se comporta como una onda esférica con origen en el centro de fuerza.

4.2.3. Partícula libre: Ondas planas y expansión en armónicos esféricos

Considérese el caso particular $V(r) = 0$, o sea el de una partícula libre. Como aún está presente la barrera de potencial centrífugo, la ecuación radial (4.26) es:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) + k^2 R(r) = 0 \quad (4.42)$$

con

$$k^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2} \quad (4.43)$$

Con el cambio de variable $\rho = k r$, (4.42) se escribe como:

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dR}{d\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} R + R = 0. \quad (4.44)$$

Definiendo $U(\rho) = \rho R(\rho)$ fácilmente se demuestra que

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right) R = \frac{1}{\rho} \frac{d^2}{d\rho^2} U.$$

Resultado que permite escribir (4.44) como:

$$\frac{d^2 U}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} U + U = 0 \quad (4.45)$$

Para $l = 0$, (4.45) es $\frac{d^2 U}{d\rho^2} + U = 0$, y las soluciones son $\sin \rho$ y $\cos \rho$:

$$R_0(\rho) = \begin{cases} \frac{\sin \rho}{\rho} & \text{Solución regular} \\ -\frac{\cos \rho}{\rho} & \text{Solución irregular} \end{cases}$$

Para un l arbitrario, las soluciones pueden expresarse en términos de las funciones de Bessel esféricas.

La solución regular es $j_l(\rho)$, la cual es:

$$j_l(\rho) = \left(-\rho \right)^l \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^l \left(\frac{\sin \rho}{\rho} \right)$$

y la solución irregular, también llamada función esférica de Neumann, es:

$$n_l(\rho) = - \left(-\rho \right)^l \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^l \left(\frac{\cos \rho}{\rho} \right).$$

Las primeras de estas funciones son:

$$j_0(\rho) = \frac{\text{sen } \rho}{\rho}$$

$$n_0 = -\frac{\cos \rho}{\rho}$$

$$j_1(\rho) = \frac{\text{sen } \rho}{\rho^2} - \frac{\cos \rho}{\rho}$$

$$n_1 = -\frac{\cos \rho}{\rho^2} - \frac{\text{sen } \rho}{\rho}$$

$$j_2(\rho) = \left(\frac{3}{\rho^3} - \frac{1}{\rho} \right) \text{sen } \rho - \frac{3}{\rho^2} \cos \rho$$

$$n_2(\rho) = -\left(\frac{3}{\rho^3} - \frac{1}{\rho} \right) \cos \rho - \frac{3}{\rho^2} \text{sen } \rho$$

Para valores grandes de ρ , las combinaciones de estas funciones son las funciones esféricas de Hankel:

$$h_i^{(1)}(\rho) = j_i(\rho) + in_i(\rho) \quad (4.46)$$

$$h_i^{(2)}(\rho) = j_i(\rho) - in_i(\rho) = [h_i^{(1)}(\rho)]^* \quad (4.47)$$

Las primeras de estas funciones son:

$$h_0^{(1)}(\rho) = \frac{e^{i\rho}}{i\rho}$$

$$h_0^{(2)}(\rho) = -\frac{e^{-i\rho}}{i\rho}$$

$$h_1^{(1)}(\rho) = -\frac{e^{i\rho}}{\rho} \left(1 + \frac{i}{\rho} \right)$$

$$h_2^{(1)}(\rho) = \frac{ie^{i\rho}}{\rho} \left(1 + \frac{3i}{\rho} - \frac{3}{\rho^2} \right)$$

Los casos especiales son:

1. El comportamiento cerca al origen ($\rho \ll l$)

$$j_i(\rho) \simeq \frac{\rho^i}{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2l+1)} \quad (4.48)$$

$$n_i(\rho) \simeq -\frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2l-1)}{\rho^{l+1}} \quad (4.49)$$

2. Para $\rho \gg l$ las expresiones asintóticas son:

$$j_i(\rho) \simeq \frac{1}{\rho} \text{sen}(\rho - \frac{l\pi}{2}) \quad (4.50)$$

$$n_i(\rho) \simeq -\frac{1}{\rho} \cos(\rho - \frac{l\pi}{2}) \quad (4.51)$$

y así

$$h_i^{(1)}(\rho) \simeq -\frac{i}{\rho} e^{i(\rho - l\pi/2)} \quad (4.52)$$

La solución que es regular en el origen es:

$$R_l(r) = j_l(\rho) \quad (4.53)$$

y su forma asintótica para ρ grande es usando (4.50):

$$\begin{aligned} R_l(r) &\simeq \frac{1}{kr} \operatorname{sen}\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right) \\ R_l(r) &\simeq -\frac{1}{2ikr} \left[e^{-i(kr-l\pi/2)} - e^{i(kr-l\pi/2)} \right] \\ R_l(r) &\simeq \frac{i}{2} \left[\frac{e^{-i(kr-l\pi/2)}}{kr} - \frac{e^{i(kr-l\pi/2)}}{kr} \right] \end{aligned} \quad (4.54)$$

Esto es válido para $kr \gg 1$ que corresponde a la *zona de radiación* en óptica.

La ecuación de valores propios para el hamiltoniano de partícula libre de masa μ es:

$$\frac{\hat{p}^2}{2\mu} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (4.55)$$

o también

$$\left[\vec{\nabla}^2 + \frac{2\mu E}{\hbar^2} \right] \psi(\vec{r}) = 0$$

esto se nota también, con $k^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2}$

$$\left[\vec{\nabla}^2 + k^2 \right] \psi(\vec{r}) = 0. \quad (4.56)$$

Una de las soluciones de (4.56) es de la forma

$$\psi(\vec{r}) \simeq e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (4.57)$$

Si se escoge \vec{k} a lo largo del eje z , se puede demostrar (Apéndice I) que la onda plana puede escribirse como una expansión de armónicos esféricos de la forma:

$$e^{ikz} = e^{ikr \cos \theta} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l R_l(r) P_l(\cos \theta) \quad (4.58)$$

luego, con la función de onda plana dada por (4.57), el flujo asociado es:²

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2i\mu} \left(\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^* \right)$$

²Véase el Apéndice J.

$$\begin{aligned}
&= \frac{\hbar}{2i\mu} \left[e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} (i\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} (-i\vec{k}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right] \\
&= \frac{\hbar}{2i\mu} \left[i\vec{k} + i\vec{k} \right] = \frac{\hbar\vec{k}}{\mu}
\end{aligned} \tag{4.59}$$

En el límite asintótico $\rho \rightarrow \infty$, teniendo en cuenta que $j_l(\rho)$ está dada por (4.54), la onda plana propagándose en la dirección del eje z se escribe como:

$$e^{ikz} = \frac{i}{2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \left[\frac{e^{-i(kr-l\pi/2)}}{kr} - \frac{e^{i(kr-l\pi/2)}}{kr} \right] P_l(\cos\theta) \tag{4.60}$$

es decir, la solución de onda plana en el límite asintótico queda descrita en términos de dos ondas funciones de onda esféricas: una entrante (signo negativo en el exponencial) y una saliente (signo positivo en el exponencial).

Si se tiene en cuenta que $i^l = e^{il\pi/2}$, entonces claramente se observa que (4.60) se puede escribir como:

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \left[-\frac{e^{-i(kr-l\pi)}}{2ikr} + \frac{e^{ikr}}{2ikr} \right] P_l(\cos\theta) \tag{4.61}$$

4.2.4. Dispersión de onda plana por centro dispersor

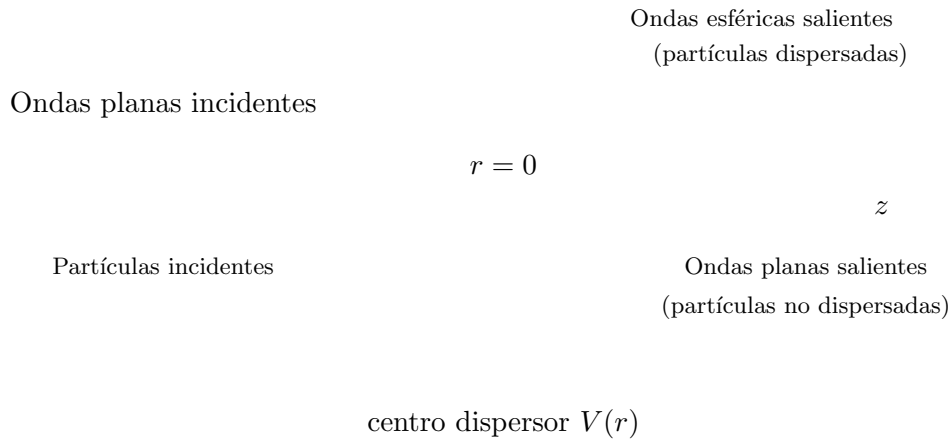


FIGURA 4.11. Representación esquemática de la dispersión de un haz de partículas.

En la figura 4.11 se representa esquemáticamente un haz de partículas libres moviéndose en la dirección del eje z y representadas por un paquete de ondas incidiendo sobre un centro

dispersor (caracterizado por un potencial de dispersión $V(r)$). Como consecuencia de la interacción de las partículas con el centro dispersor se tiene un haz de partículas dispersadas representadas por un paquete de ondas esféricas, las cuales tienen su origen en el centro dispersor ($r = 0$).

La conservación de las partículas obliga a concluir que la presencia de un potencial radial dispersor $V(r)$ únicamente puede alterar la forma de la onda plana incidente (4.61) de la siguiente forma:

$$\psi(\vec{r}) \approx \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \left[-\frac{e^{-i(kr-l\pi)}}{2ikr} + S_l(k) \frac{e^{ikr}}{2ikr} \right] P_l(\cos \theta) \quad (4.62)$$

es decir, el efecto del potencial dispersor solamente puede verse reflejado en la parte de la función de onda saliente, a través de un coeficiente $S_l(k)$, que por conservación del flujo de partículas debe estar sujeto a la condición:

$$|S_l(k)|^2 = 1. \quad (4.63)$$

Sumando y restando a (4.62) la cantidad:

$$\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{e^{ikr}}{2ikr} P_l(\cos \theta) \quad (4.64)$$

se obtiene que el haz de partículas dispersadas está descrito por la función de onda

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}) \approx \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \left[-\frac{e^{-i(kr-l\pi)}}{2ikr} + \frac{e^{ikr}}{2ikr} \right] P_l(\cos \theta) \\ + \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{S_l(k) - 1}{2ik} P_l(\cos \theta) \frac{e^{ikr}}{r} \end{aligned} \quad (4.65)$$

Haciendo uso del hecho que una ondas plana propagándose en la dirección del eje z está dada por (4.60), entonces (4.65) puede escribirse como:

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}) \simeq e^{ikz} + \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) F_l(k) P_l(\cos \theta) \frac{e^{ikr}}{r} \\ = A \left[e^{ikz} + F(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \right] \end{aligned} \quad (4.66)$$

donde $F(\theta)$ es la amplitud de dispersión y describe la dependencia angular de la onda esférica saliente. Su determinación es el objetivo de los experimentos de dispersión. La amplitud de dispersión $F(\theta)$ queda definida por:

$$F(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) F_l(k) P_l(\cos \theta) \quad (4.67)$$

con

$$F_l(k) = \frac{S_l(k) - 1}{2ik} \quad (4.68)$$

Para entender el significado físico de la función de onda (4.66), es necesario tener en cuenta que en los procesos de colisión en realidad lo que está incidiendo sobre el blanco es un haz de partículas. Una parte del haz incidente propagándose en la dirección z no interactúa con el blanco y por lo tanto no se dispersa. Este haz no dispersado quedará descrito por la onda plana de la ecuación (4.66). La parte del haz que sí interactúa con el blanco queda representada por una onda esférica saliente. Este proceso se ilustra en la figura 4.12. Allí aparece un detector con el cual se barre una sección eficaz y de esta forma es posible conocer el número de partículas por unidad de tiempo que entran en el detector. Se debe cumplir por conservación del flujo que el número de partículas incidente es igual al número de partículas dispersadas más el número de partículas no dispersadas.

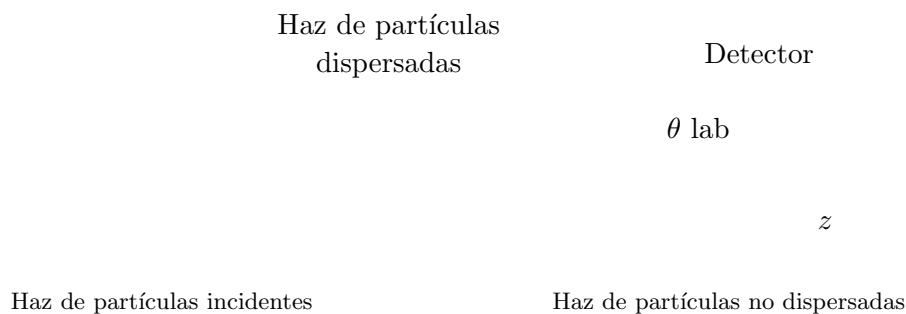


FIGURA 4.12. Representación esquemática de un proceso de colisión en el laboratorio.

4.2.5. Método de corrimiento de fase

Considérese un haz de partículas de masa μ y de luminosidad conocida que incide sobre un centro dispersor e interactúa con este a través del potencial paso $V(r)$ dado por:

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & r < a \\ 0 & r > a \end{cases} \quad (4.69)$$

La ecuación radial (4.26) para este problema se puede escribir como:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2\mu}{\hbar^2} (V_0 + E) R = 0 \quad r < a \quad (4.70)$$

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2\mu E}{\hbar^2} R = 0 \quad r > a \quad (4.71)$$

Teniendo en cuenta que para r grandes, la solución radial está dada por las funciones esféricas de Hankel, entonces, según (4.46) para $r > a$ la solución es:

$$R_l(r) = h_l(kr) = B j_l(kr) + C n_l(kr) \quad (4.72)$$

con $k = \frac{2\mu E}{\hbar^2}$. Mientras que para $r < a$ se tiene la solución regular

$$R_l(r) = A j_l(k'r) \quad (4.73)$$

con

$$k' = \frac{2\mu(E + V_0)}{\hbar^2}$$

Teniendo en cuenta la continuidad en $r = a$, dada por la condición $\frac{1}{R_l} \frac{dR_l}{dr} \Big|_{r=a}$, entonces se debe satisfacer

$$k' \left[\frac{d j_l(\rho)}{d\rho} \frac{1}{j_l(\rho)} \right]_{\rho=k'a} = k \left[\frac{B \frac{d j_l}{d\rho} + C \frac{d n_l}{d\rho}}{B j_l(\rho) + C n_l(\rho)} \right]_{\rho=ka} \quad (4.74)$$

La solución asintótica de (4.72), teniendo en cuenta (4.50) y (4.51), es:

$$\begin{aligned} R_l(r) &= \frac{B}{kr} \text{sen}(kr - l\pi/2) - \frac{C}{kr} \text{cos}(kr - l\pi/2) \\ &= \frac{B}{2ikr} \left[e^{i(kr-l\pi/2)} - e^{-i(kr-l\pi/2)} \right] - \frac{C}{2kr} \left[e^{-i(kr-l\pi/2)} + e^{i(kr-l\pi/2)} \right] \\ &= \frac{-C + iB}{2kr} \left[e^{-i(kr-l\pi/2)} + \frac{C + iB}{C - iB} e^{i(kr-l\pi/2)} \right]. \end{aligned} \quad (4.75)$$

De (4.74) se observa que si B/C es real, entonces se tiene que:

$$\left| \frac{C + iB}{C - iB} \right|^2 = \frac{1 + iB/C}{1 - iB/C} \frac{1 - iB/C}{1 + iB/C} = 1 \quad (4.76)$$

El factor que acompaña a la onda esférica saliente convencionalmente se escribe como:

$$\frac{C + iB}{C - iB} \equiv -e^{2i\delta_l(k)} \quad (4.77)$$

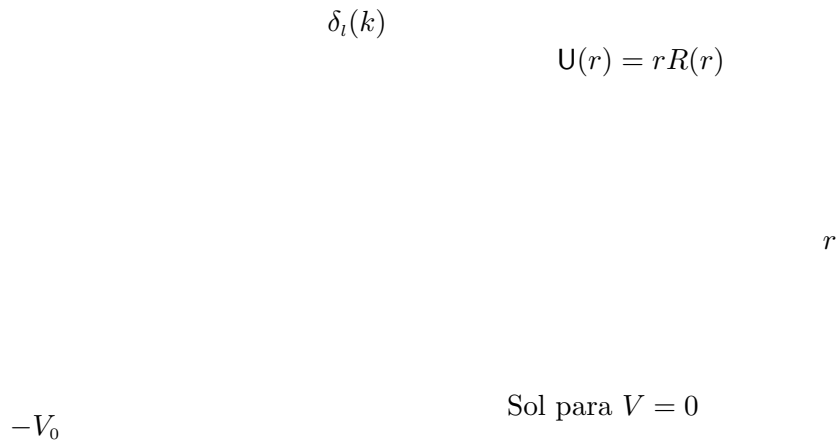


FIGURA 4.13. Solución radial para el caso de potencial atractivo. La línea punteada indica la solución con $V = 0$. La línea a trazo continuo (solución para $V \neq 0$) está corrida una fase $\delta_l(k)$ respecto a la anterior. Se ha tomado $l = 0$.

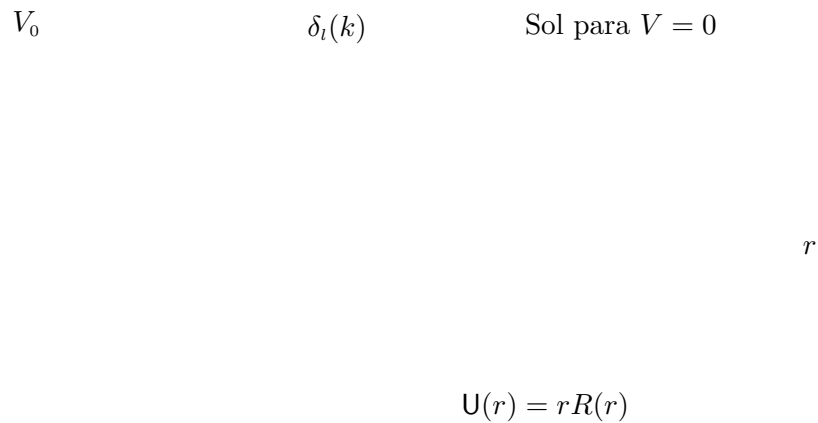


FIGURA 4.14. Solución para el caso de potencial repulsivo con $l = 0$.

o equivalentemente

$$\frac{C}{B} = -\tan \delta_l(k) \quad (4.78)$$

Así, la solución radial en el límite asintótico describiendo la onda esférica saliente, se puede escribir como:

$$R_{nl}(r) \simeq \frac{\text{constante}}{r} \text{sen}(kr - l\pi/2 + \delta_l(k)) \quad (4.79)$$

donde $\delta_l(k)$ indica un corrimiento de fase. En las figuras 4.13 y 4.14 se ha graficado las soluciones con $l = 0$ para los casos de potencial atractivo y repulsivo respectivamente.

La solución radial asintótica (4.75) se puede reescribir como:

$$R_l(r) = (B - iC) \left[-\frac{e^{-i(kr-l\pi/2)}}{2ikr} + \frac{e^{2i\delta_l(k)} e^{i(kr-l\pi/2)}}{2ikr} \right] \quad (4.80)$$

Por conservación del flujo de partículas, la presencia del potencial paso solamente puede alterar la forma de la onda plana incidente a través de un factor multiplicativo $n_l(k)$ que acompaña a la onda esférica saliente. Así, la función de onda que describe las partículas dispersadas por este potencial tiene la forma:

$$\psi(\vec{r}) \simeq \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \left[-\frac{e^{-i(kr-l\pi)}}{2ikr} + n_l(k) e^{2i\delta_l(k)} \frac{e^{ikr}}{2ikr} \right] P_l(\cos\theta) \quad (4.81)$$

expresión que ha sido obtenida reemplazando (4.80) en (4.58). Si a (4.81) se le suma y se le resta la cantidad (4.64), es posible obtener que el haz de partículas saliente está descrito por la función de onda (4.66), la amplitud de dispersión $F(\theta)$ por (4.67), el factor multiplicativo $F_l(k)$ por (4.68) y $S_l(k)$ para este caso por:

$$S_l(k) = n_l(k) e^{2i\delta_l(k)} \quad (4.82)$$

sujeto a la condición de conservación de flujo $|S_l(k)|^2 = 1$. Por lo anterior, para este caso se debe cumplir que

$$0 \leq n_l(k) \leq 1. \quad (4.83)$$

Es posible verificar que reemplazando (4.82) en (4.68) se obtiene:

$$F_l(k) = \frac{n_l(k) \operatorname{sen} 2\delta_l}{2k} + i \frac{1 - n_l(k) \operatorname{cos} 2\delta_l}{2k} \quad (4.84)$$

4.3. Cálculo de sección eficaz

Como se mencionó en la sección anterior, el problema de la dispersión de un haz de partículas incidentes e interactuando con un centro dispersor, desde el punto de vista cuántico puede entenderse como el de una onda plana incidente viajando en la dirección del eje z hacia un centro dispersor con el que interactúa a través de un potencial $V(r)$, produciendo una onda esférica saliente y una onda plana saliente que representan al haz de partículas dispersadas y al haz no dispersado, respectivamente. La función de onda que representa a las partículas salientes (dispersadas y no dispersadas) está dada por (4.66) en el límite asintótico (o sea para la zona de radiación $kr \gg 1$). De esta forma el problema se reduce a determinar la amplitud de dispersión $F(\theta)$, es decir, la probabilidad de dispersión en una dirección dada por el ángulo θ y relacionar esta con la sección eficaz diferencial.

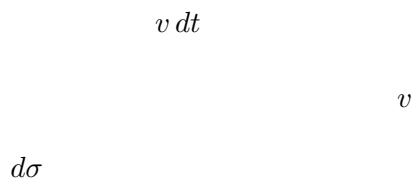
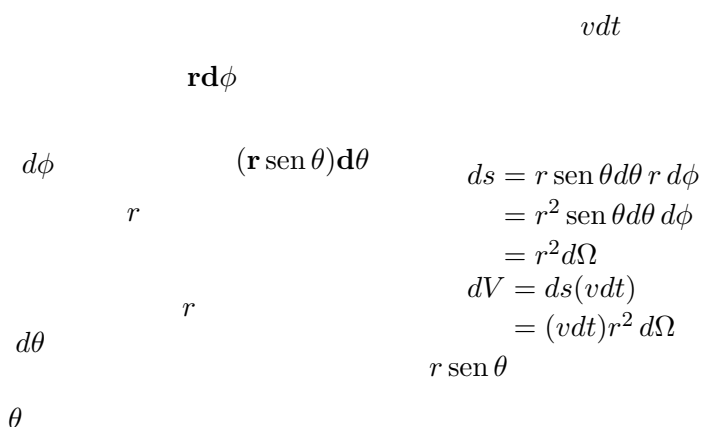
FIGURA 4.15. Elemento de volumen $dV = (d\sigma)v dt$.

FIGURA 4.16. Elemento de ángulo sólido.

La probabilidad que la partícula incidente viajando a velocidad v en la dirección del eje z pase a través del área infinitesimal $d\sigma$ (figura 4.15) en el tiempo dt , es:

$$dP = |\psi_{\text{incidente}}|^2 dV = |A|^2 (v dt) d\sigma \quad (4.85)$$

Pero lo anterior es igual a la probabilidad de que la partícula emerja después dentro del correspondiente ángulo sólido $d\Omega$ (figura 4.16)

$$dP = |\psi_{\text{dispersada}}|^2 dV = \frac{|A|^2 |F|^2}{r^2} (v dt) r^2 d\Omega \quad (4.86)$$

Igualando (4.85) con (4.86) se obtiene:

$$d\Omega = |F(\theta)|^2 d\Omega \quad (4.87)$$

de donde se concluye que la norma de la amplitud de dispersión $F(\theta)$ es igual a la sección eficaz diferencial de dispersión, así:

$$D(\theta) = \frac{d\sigma}{d\Omega} = |F(\theta)|^2 \quad (4.88)$$

Teniendo en cuenta que la sección eficaz total σ_{tot} es:

$$\sigma_{tot} = \int d\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \int |F(\theta)|^2 d\Omega \quad (4.89)$$

entonces para conocer la sección eficaz total de un proceso dispersivo es necesario evaluar previamente la amplitud de dispersión $F(\theta)$.

4.3.1. Dispersión elástica

El proceso de dispersión de un haz de partículas por un centro dispersor estudiado en la sección 4.2.4 es un proceso dispersivo elástico, en el cual el flujo de partículas se conserva (no hay pérdida de flujo). Para este tipo de proceso dispersivo, la amplitud de dispersión está dada por (4.67).

La sección eficaz total en procesos de dispersión elástica se obtiene reemplazando (4.67) en (4.89), o sea:

$$\sigma_{elas} = \int \left[\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) F_l^*(k) P_l^*(\cos\theta) \right] \left[\sum_{l'=0}^{\infty} (2l'+1) F_{l'}(k) P_{l'}(\cos\theta) \right] d\Omega \quad (4.90)$$

puesto que (ver apéndice K):

$$\int d\Omega P_l^*(\cos\theta) P_{l'}(\cos\theta) = \frac{4\pi}{2l+1} \delta_{ll'}$$

entonces (4.90) puede escribirse así:

$$\begin{aligned} \sigma_{elas} &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) F_l^*(k) \sum_{l'=0}^{\infty} (2l'+1) F_{l'}(k) \left(\frac{4\pi}{2l+1} \delta_{ll'} \right) \\ &= 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) |F_l(k)|^2 \end{aligned} \quad (4.91)$$

Como ejemplo, consideremos nuevamente el problema de las partículas dispersadas por el potencial paso, estudiado en la sección 3.2.5.

Para este problema es fácil verificar que con $F_l(k)$ dado por (4.84), entonces

$$|F_l(k)|^2 = \left(\frac{n_l(k) \operatorname{sen} 2\delta_l}{2k} \right)^2 + \left(\frac{1 - n_l \cos 2\delta_l}{2k} \right)^2$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{n_l^2 (\sin^2 2\delta_l + \cos^2 2\delta_l) + 1 - 2n_l \cos 2\delta_l}{4k^2} \\
&= \frac{n_l^2 + 1 - 2n_l \cos 2\delta_l}{4k^2} \tag{4.92}
\end{aligned}$$

Reemplazando (4.92) en (4.91) se obtiene que la sección eficaz total de dispersión es:

$$\sigma_{\text{elas}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{1 + n_l^2 - 2n_l \cos 2\delta_l}{4k^2} \tag{4.93}$$

4.3.2. Dispersión inelástica

El proceso de dispersión inelástica es aquel en el que hay pérdida de flujo, es decir, el flujo de partículas no se conserva. En este tipo de procesos, la sección eficaz dará cuenta de esta pérdida de flujo.

Teniendo en cuenta que las partículas incidentes están descritas por $\psi_{\text{inc}}(\vec{r}) = Ae^{ikz}$, entonces el flujo de partículas incidentes es:

$$\begin{aligned}
\vec{j}_{\text{inc}} &= \frac{\hbar}{2i\mu} \left(\psi_{\text{inc}}^* \vec{\nabla} \psi_{\text{inc}} - \psi_{\text{inc}} \vec{\nabla} \psi_{\text{inc}}^* \right) \\
&= \frac{\hbar \vec{k}}{\mu} = \frac{\hbar k}{\mu} \hat{u}_z
\end{aligned} \tag{4.94}$$

En el límite asintótico, el haz de partículas saliente $\psi_{\text{sal}}(\vec{r})$ está descrito (ecuación (4.62)) por:

$$\begin{aligned}
\psi_{\text{sal}}(\vec{r}) &= A \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \left[-\frac{e^{-i(kr-l\pi)}}{2ikr} + S_l(k) \frac{e^{ikr}}{2ikr} \right] P_l(\cos \theta) \\
&= \psi_{\text{no-dis}}(\vec{r}) + \psi_{\text{dis}}(\vec{r}) \tag{4.95}
\end{aligned}$$

donde los haces de partículas salientes no dispersadas y dispersadas respectivamente son:

$$\psi_{\text{no-dis}}(\vec{r}) = A \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \left[i \frac{e^{-i(kr-l\pi)}}{2kr} \right] P_l(\cos \theta) \tag{4.96}$$

$$\psi_{\text{dis}}(\vec{r}) = A \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) S_l(k) \frac{e^{ikr}}{2kr} P_l(\cos \theta) \tag{4.97}$$

Debido a que el interés se centra en conocer el flujo radial del haz de partículas salientes, se considerará en (4.96) y (4.97) un término arbitrario l

$$\psi_{\text{no-dis}}(\vec{r}) \simeq \frac{i}{2k} \frac{e^{-ikr}}{r} P_l(\cos \theta) \tag{4.98}$$

El flujo radial de partículas salientes no dispersado es:

$$\begin{aligned}
\vec{j}_{\text{no-dis}} &= \frac{\hbar}{2i\mu} \left(\psi_{\text{no-dis}}^* \vec{\nabla} \psi_{\text{no-dis}} - \psi_{\text{no-dis}} \vec{\nabla} \psi_{\text{no-dis}}^* \right) \\
&= \frac{\hbar}{2i\mu} \hat{u}_r \left[-\frac{i}{2k} \frac{e^{ikr}}{r} \left(\frac{i}{2k} \frac{(-ik)e^{-ikr} r - e^{-ikr}}{r^2} \right) \right. \\
&\quad \left. - \frac{i}{2k} \frac{e^{-ikr}}{r} \left(-\frac{i}{2k} \frac{(ik)e^{ikr} r - e^{ikr}}{r^2} \right) \right] \\
&= \left(\frac{\hbar k}{\mu} \right) \left[\frac{1}{(2k)^2} \right] \frac{\hat{u}_r}{r^2} \tag{4.99}
\end{aligned}$$

Si se mira un término particular de (4.97)

$$\psi_{\text{dis}}(\vec{r}) \approx -\frac{i}{2k} S_l(k) \frac{e^{ikr}}{r} P_l(\cos \theta) \tag{4.100}$$

el flujo radial de partículas dispersadas es:

$$\vec{j}_{\text{dis}} = \left(\frac{\hbar k}{\mu} \right) |S_l(k)|^2 \left[\frac{1}{(2k)^2} \right] \frac{\hat{u}_r}{r^2} \tag{4.101}$$

Ya que en el caso de colisiones inelásticas el flujo no se conserva, esto es, $|\vec{j}_{\text{inc}}|^2 > |\vec{j}_{\text{dis}} + \vec{j}_{\text{no-dis}}|^2$, entonces el flujo neto perdido para cada valor de l es:

$$\left(\frac{\hbar k}{\mu} \right) \frac{1}{4k^2} [1 - |S_l(k)|^2] \tag{4.102}$$

Puesto que $S_l(k) = n_l(k)e^{i2\delta_l(k)}$ entonces

$$|S_l(k)|^2 = n_l^2(k)$$

y así (4.102) queda escrito como:

$$\left(\frac{\hbar k}{\mu} \right) \frac{1}{4k^2} [1 - n_l^2(k)] \tag{4.103}$$

Teniendo en cuenta que la amplitud de dispersión es la razón entre el flujo perdido y el flujo incidente, entonces dividiendo (4.103) por el flujo incidente (4.94) se obtiene:

$$|F_l(k)|^2 = \frac{1}{4k^2} [1 - n_l^2(k)] \tag{4.104}$$

Reemplazando (4.104) en (4.91), se obtiene que la sección eficaz total de dispersión inelástica es:

$$\sigma_{\text{inelas}} = \frac{\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) [1 - n_l^2(k)] \quad (4.105)$$

EJERCICIOS 4.1.

1. Neutrones de masa m y energía E están incidiendo sobre un potencial atractivo esféricamente simétrico dado por:

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & r < a \\ 0 & r > a \end{cases}$$

el cual representa una fuerza nuclear entre el neutrón y un núcleo. Si la velocidad de los núcleos satisface $v \ll \frac{\hbar}{ma}$ muestre que:

- a) La dispersión es esféricamente simétrica.
 b) El corrimiento de fase δ_0 para la onda S se puede escribir como

$$\delta_0 = \arctan\left(\frac{k}{k'} \tan k'a\right) - ka$$

con

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad \text{y} \quad k'^2 = \frac{2m(V_0 + E)}{\hbar^2}$$

- c) La longitud de dispersión es

$$b \equiv - \lim_{k \rightarrow 0} \tan \delta_0 / k$$

$$b = a \left(1 - \frac{\tan y}{y}\right)$$

con

$$y = \frac{a\sqrt{2mV_0}}{\hbar}$$

- d) La sección eficaz es

$$\sigma_0 = \begin{cases} 4\pi a^2 \left(\frac{\tan k_0 a}{k_0 a} - 1\right)^2 & \text{para } k_0 \approx 0 \\ \frac{16\pi}{a} \frac{a^6 V_0^2 \mu^2}{\hbar^4} & \text{para } k_0 a \ll 1 \end{cases}$$

2. Encuentre los niveles discretos para una partícula en el potencial atractivo:

$$V(r) = -V_0 e^{-r/a} \quad \text{para } l = 0$$

Encuentre el corrimiento de fase δ_0 para este potencial y discuta la relación entre δ_0 y el espectro discreto.

3. Considere la colisión de partículas idénticas con una energía de interacción $V(r)$. Encuentre la sección eficaz efectiva para la dispersión de partículas idénticas en el caso de fuerzas de corto rango.

4.4. Aproximación perturbativa

En la sección anterior se enfatizó sobre la importancia que tiene la sección eficaz por ser el puente de contacto entre la teoría y el experimento. Sin embargo, en general, es necesario realizar una corrección a los resultados teóricos para que puedan ser comparados con el experimento. La razón de esta corrección se debe a que un proceso de dispersión es fundamentalmente un proceso de dos cuerpos mas que un proceso de uno solo, y es necesario dar cuenta del retroceso de la partícula blanco. El estudio de las interacciones de los dos cuerpos muestra que no existe ninguna dificultad de carácter matemático para que este sistema no sea equivalente al sistema de un cuerpo en el que el centro de masa está en reposo. La teoría normalmente presenta los resultados en el sistema de centro de masa, (CM), mientras que los experimentos son llevados con una de las partículas inicialmente en reposo (excepto en los experimentos de aceleradores de partículas donde dos haces colisionan). Los datos son obtenidos en el sistema de laboratorio y es conveniente ver como ellos se transforman de un sistema a otro.

4.4.1. Sistema de coordenadas

Considérese inicialmente el problema clásico de una partícula de masa m_1 aproximándose a una partícula blanco de masa m_2 con una velocidad v_1 tal como se muestra en la figura 4.17.

$$\begin{array}{cccc} m_1 & v_1 & \bar{v} & m_2 \\ & & CM & \end{array}$$

FIGURA 4.17. Centro de masa de m_1 y m_2 .

El centro de masa del sistema se mueve hacia la derecha con velocidad

$$\bar{v} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} v_1 \quad (4.106)$$

La energía cinética total $\frac{1}{2} m_1 v_1^2$ se divide en una parte relativa al movimiento del centro de masa y otra relativa al movimiento con respecto al centro de masa:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m_1 v_1^2 &= \frac{1}{2} (m_1 + m_2) \bar{v}^2 + \frac{1}{2} \mu v_1^2 \\ &= \frac{1}{2} \frac{m_1^2}{m_1 + m_2} v_1^2 + \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} v_1^2 \\ &= \frac{1}{2} \frac{m_1 (m_1 + m_2)}{m_1 + m_2} v_1^2 \end{aligned} \quad (4.107)$$

En cálculos de dispersión, la energía cinética representa la energía total del sistema, puesto que la energía potencial es efectivamente cero salvo en regiones muy pequeñas donde las interacciones se dan. De esta forma la energía cinética cambia de una forma tal que la energía total sea constante.

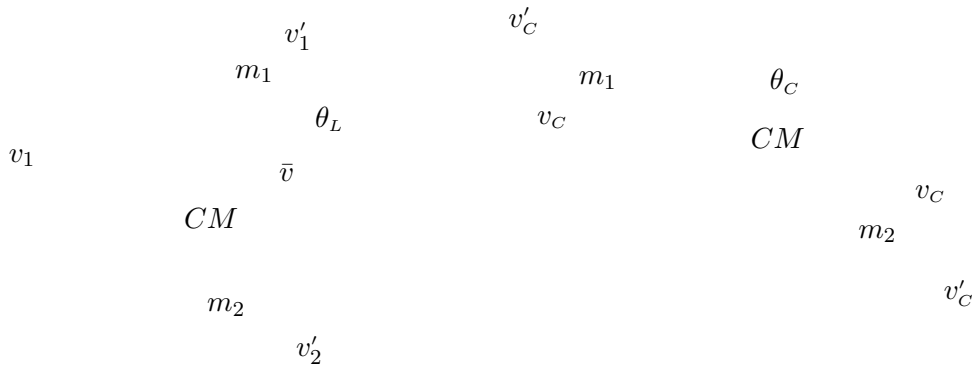
En términos de la velocidad inicial v_1 , se deben distinguir dos energías:

$$E_L = \frac{1}{2} m v_1^2 \quad E_C = \frac{1}{2} \mu v_1^2 \quad (4.108)$$

donde L significa laboratorio y C centro de masa.

Las energías dadas en conexión con los datos experimentales de dispersión son energías de laboratorio, y así, de entrada en las fórmulas teóricas se debe usar:

$$E_C = \frac{\mu}{m_1} E_L = \frac{m_2}{m_1 + m_2} E_L \quad (4.109)$$



(a) En sistema de laboratorio

(b) Desde el sistema centro de masa

FIGURA 4.18. Colisión de dos partículas vista a partir del sistema de laboratorio, (a), y del sistema centro de masa, (b). La conveniencia del sistema de centro de masa se debe al hecho que $v_C' = v_C$ y $v_C' = v_C$.

El proceso de colisión que sigue de la figura 4.17, se muestra en la figura 4.18. Se observa que el proceso de dispersión resulta más simple de describir en el sistema centro de masa, ya que en todo instante las dos partículas tienen igual y opuesto momento. Puesto que para colisiones elásticas la energía cinética no cambia, se sigue que todos los cuatro momentos, entrantes y salientes, son iguales en magnitud, así que cada partícula sale de la colisión con la misma velocidad con que llegó. Estas velocidades son:

$$v_C = \frac{m_2}{m_1 + m_2} v_1 = \frac{m_2}{m_1} \bar{v} \quad (4.110)$$

$$v_C = \frac{m_1}{m_1 + m_2} v_1 = \bar{v} \quad (4.111)$$

Ya que los dos sistemas se encuentran en movimiento relativo con una velocidad \vec{v} , las velocidades de la figura 4.18 se encuentran relacionadas por

$$\vec{v}_L = \vec{v}_C + \vec{v}; \quad \vec{v}_L = \vec{v}_C + \vec{v} \quad (4.112)$$

Al enfocar la atención en la trayectoria de la partícula incidente, es conveniente representar el posible proceso de dispersión a través de un diagrama vectorial de (4.112) como se muestra en la figura 4.19.

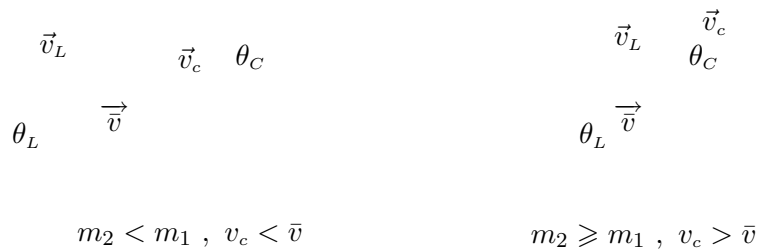


FIGURA 4.19. Diagrama vectorial de velocidades para $m_2 < m_1$ y $m_2 \geq m_1$.

Se observa que si $m_2 < m_1$, el ángulo de dispersión más grande que puede ocurrir está dado por

$$\text{sen } \theta_L^{\text{máx}} = \frac{v_c}{\bar{v}} = \frac{m_2}{m_1} \quad (4.113)$$

mientras que para $m_2 \geq m_1$, todos los ángulos son posibles. La conexión entre los ángulos de dispersión de los dos sistemas, según la figura 4.19, es para los dos casos:

$$\tan \theta_L = \frac{v_c \text{sen } \theta_C}{\bar{v} + v_c \cos \theta_C}$$

o lo que es lo mismo:

$$\tan \theta_L = \frac{\text{sen } \theta_C}{m_1/m_2 + \cos \theta_C} \quad (4.114)$$

Un caso particular se presenta si $m_1 \approx m_2$ (por ejemplo en la dispersión neutrón-protón). La expresión (4.114) se reduce a:

$$\tan \theta_L = \frac{\text{sen } \theta_C}{1 + \cos \theta_C} = \tan \frac{1}{2} \theta_C$$

o equivalentemente

$$\theta_L = \frac{1}{2} \theta_C$$

Para $m_2 \gg m_1$, se observa que $\tan \theta_L = \tan \theta_C$, y las descripciones en el laboratorio y en el centro de masa son las mismas.

Ahora se estudiará como se transforma la sección eficaz de dispersión de un sistema de coordenadas a otro. Los resultados experimentales son normalmente publicados en coordenadas del centro de masa. Estas son las coordenadas en las que los cálculos son hechos. Para lo anterior es necesario trasladar los datos de laboratorio a coordenadas de centro de masa.

La tasa de conteo que mide el detector no depende del sistema de coordenadas en que sea observada, así:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_C \text{sen } \theta_C d\theta_C d\phi = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_L \text{sen } \theta_L d\theta_L d\phi \quad (4.115)$$

en la que los ángulos ϕ son el mismo. De esta forma se puede escribir que:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_C = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_L \frac{\text{sen } \theta_L d\theta_L}{\text{sen } \theta_C d\theta_C} = \frac{d(\cos \theta_L)}{d(\cos \theta_C)} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_L \quad (4.116)$$

Para evaluar la derivada, se reescribe (4.114) como:

$$\cos \theta_L = \frac{\gamma + \cos \theta_C}{\text{sen } \theta_C / \text{sen } \theta_L} \quad \gamma = \frac{m_1}{m_2} \quad (4.117)$$

De la figura (4.19) se encuentra que:

$$\begin{aligned} v_L^2 &= (\bar{v} + v_C \cos \theta_C)^2 + v_C^2 \text{sen}^2 \theta_C \\ &= \bar{v}^2 + v_C^2 + 2\bar{v} v_C \cos \theta_C \end{aligned} \quad (4.118)$$

y también se encuentra que:

$$v_L \text{sen } \theta_L = v_C \text{sen } \theta_C \quad (4.119)$$

De la relación (4.119), reemplazando v_L por (4.118), se obtiene que:

$$\frac{\text{sen } \theta_C}{\text{sen } \theta_L} = \frac{v_L}{v_C} = \sqrt{1 + 2\gamma \cos \theta_C + \gamma^2} \quad (4.120)$$

Reemplazando (4.120) en (4.117) se obtiene:

$$\cos \theta_L = \frac{\gamma + \cos \theta_C}{\sqrt{1 + 2\gamma \cos \theta_C + \gamma^2}} \quad (4.121)$$

Realizando la derivada respecto a $\cos \theta_C$ y reemplazando en (4.116) se encuentra

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_C = R \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_L \quad (4.122)$$

donde

$$R = \frac{1 + 2\gamma \cos \theta_C}{(1 + 2\gamma \cos \theta_C + \gamma^2)^{3/2}} \quad (4.123)$$

Para el caso particular de masas iguales, se obtiene que (4.122) es

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_C = \frac{1}{4} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_L \sec \frac{1}{2} \theta_C$$

Las anteriores relaciones no son relativistas y por tanto no se usan en física de partículas. Cabe mencionar que para obtenerlas se han usado las leyes de conservación del momento y la energía, que hasta donde se sabe son válidas en el tratamiento cuántico del problema.

4.4.2. Tratamiento a primer orden

En esta sección se considerará la dispersión de una partícula como la transición de un estado inicial de momento inicial a un estado final de momento diferente pero de igual energía, usando la teoría de transiciones dependientes del tiempo desarrollada en la sección ??.

El sistema se ilustra en la figura 4.20. La partícula incidente se describe a través de una onda plana viajando hacia el centro dispersor de momento $\hbar \vec{k}$. Este centro dispersor está descrito por un potencial débil de corto rango. Por efecto de la interacción con el centro dispersor la partícula se dispersa, cambiando su momento y ahora queda descrita por una onda plana de momento $\hbar \vec{k}_b$.

El interés se centra en calcular la probabilidad de que tal transición se de por unidad de tiempo. Aplicado a un haz de muchas partículas, esto conduce a la figura de tasa de conteo.

El hamiltoniano \hat{H} representa la energía cinética de la partícula incidente y dispersada libres. El potencial dispersor (presente en el centro dispersor) es \hat{H}' y causa las transiciones del estado inicial a un grupo de estados dispersados ψ_S . Ahora se expande ψ_S en términos de

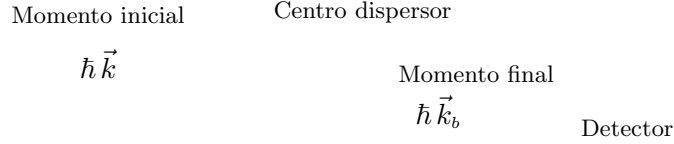


FIGURA 4.20. Estados de momento inicial y final en un proceso dispersivo

los estados de partícula libre $\psi_n^{(0)}$. Lo anterior es posible ya que cuando las partículas dejan el centro dispersor, en dirección al detector son libres.

$$\psi_S = \sum_n C_n(t) \psi_n^{(0)}(t) = \sum_n C_n(t) \psi_n^{(0)} e^{-iE_n t/\hbar}$$

Sea la función de onda de partícula libre dependiente del tiempo representando el estado inicial $\psi_a^{(0)}$ y sea $\psi_b^{(0)}$ el estado final contado por el detector luego de la interacción con el centro dispersor.

La probabilidad de encontrar la partícula en el estado ψ_b en un tiempo t es:

$$P_b = |C_b(t)|^2$$

La tasa de conteo que observa el detector dentro de un ancho de estados \bar{b} es:

$$\frac{dP_b}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \psi_b^{(0)} | \hat{H}'(t) | \psi_a^{(0)} \rangle \right|^2 \rho_{\bar{b}}(E_a^{(0)})$$

Se había obtenido que la sección eficaz diferencial de dispersión se puede escribir como

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{\mathcal{L}} \frac{dN(\theta)}{d\Omega} \quad (4.124)$$

donde \mathcal{L} es la luminosidad y $\frac{dN}{d\Omega}$ es la fracción de partículas detectadas por el contador correspondientes a un elemento de ángulo sólido.

Recordando la expresión (Regla de oro de Fermi):

$$dN(\theta) = \frac{dP_b}{dt} = \dot{P}_b = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \psi_b^{(0)} | \hat{H}'(t) | \psi_a^{(0)} \rangle \right|^2 \rho_{\bar{b}}(E_a^{(0)}) \quad (4.125)$$

4.4.3. Densidad de estados

En la expresión (4.125) hace falta conocer $\rho_b(E_a^{(0)})$. Para hacerlo se supone la partícula libre, en un volumen $Q = L^3$. La solución general de la ecuación de Schrödinger para este problema es una onda plana $\psi(\vec{r}) = Ae^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ con condiciones de periodicidad dadas por

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{L}$$

donde n_x , n_y y n_z son enteros (positivos, negativos o cero). Una combinación específica de n_x , n_y y n_z representa un estado de movimiento de la partícula.

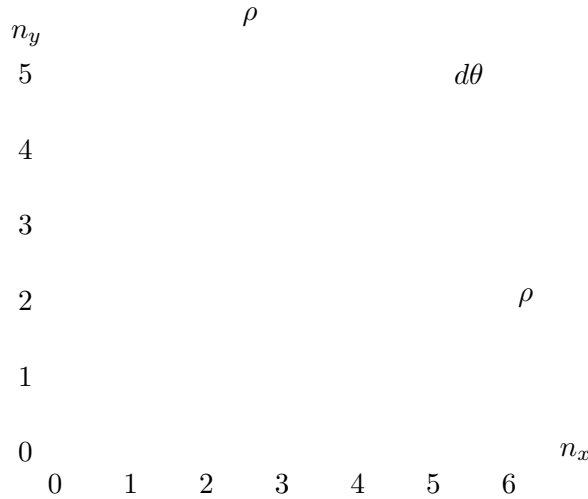


FIGURA 4.21. Densidad de estados en el caso bidimensional.

La situación en dos dimensiones, es representada gráficamente en la figura 4.21.

Hay un estado por unidad de área en el diagrama, uno por unidad de volumen en tres dimensiones.

Así, un elemento de volumen $dn_x dn_y dn_z$ define un número de estados igual al volumen:

$$dN = dn_x dn_y dn_z = \frac{Q}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z$$

o

$$dN = \frac{Q}{(2\pi)^3} d\vec{k} = \frac{Q}{(2\pi \hbar)^3} d\vec{p} \quad (4.126)$$

Resulta conveniente reconsiderar esto en términos de un elemento de volumen en un espacio de fase de seis dimensiones cuyas coordenadas son x, y, z, p_x, p_y, p_z .

Si el elemento de volumen Q es pequeño, se puede escribir como

$$dN = \frac{d^6\phi}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{dx\,dy\,dz\,dp_x\,dp_y\,dp_z}{(2\pi\hbar)^3} \quad (4.127)$$

de donde se puede concluir que el volumen en el espacio de fase ocupado por un estado cuántico es $(2\pi\hbar)^3$.

En el espacio de fase, una partícula de momento fijo p tiene asociado un volumen total (igual al número posible de estados de movimiento) dado por:

$$\begin{aligned} N &= \int dN = \frac{Q}{2\pi\hbar} \int d\vec{p} = \frac{Q}{2\pi\hbar} \int p^2 dp d\Omega \\ &= \frac{Q}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^p p^2 dp \int d\Omega \\ &= \frac{Q}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4}{3} \pi p^3 = \frac{Q}{(2\pi\hbar)^3} V_e \end{aligned} \quad (4.128)$$

donde el volumen de la esfera (V_e) de radio p es $\frac{4}{3}\pi p^3$, en el espacio de momentos. Así, el número total de estados posibles para una partícula de momento fijo p es igual a $\frac{Q}{(2\pi\hbar)^3}$ veces el volumen de la esfera V_e .

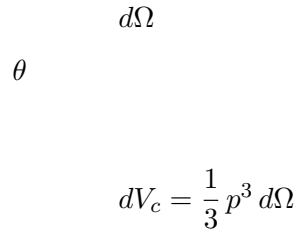


FIGURA 4.22. Cono direccional en el espacio de momentos.

Para el cono direccional con momento límite p (figura 4.22) el volumen en el espacio de fase es $\frac{Q}{(2\pi\hbar)^3}$ veces el volumen del cono dV_c .

Así, el número total de estados $N_{\bar{b}}$ es:

$$N_{\bar{b}} = \frac{Q}{(2\pi\hbar)^3} dV_c = \frac{Q}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{3} p^3 d\Omega \quad (4.129)$$

Regresando a la definición de la densidad de estados $\rho_b(E)$, o sea al número de estados por unidad de rango de energía, se observa que la densidad de estados en el ancho de estados \bar{b} que el detector puede medir es:

$$\rho_{\bar{b}}(E_a^{(0)}) = \frac{dN_{\bar{b}}}{dE_a^{(0)}} = \frac{N_{\bar{b}}}{dP} \frac{dP}{dE_a^{(0)}} \quad (4.130)$$

La partícula libre no relativista de masa μ que incide sobre el centro dispersor tiene un momento fijo \vec{p}_a . Esta partícula es dispersada cambiando su estado de movimiento para tener un momento \vec{p}_b . Ya que se está considerando una dispersión completamente elástica y por tanto la energía se conserva, esto es: $E_a^{(0)} = E_b^{(0)}$ o lo que es lo mismo $\frac{\vec{p}_b^2}{2\mu} = \frac{\vec{p}_a^2}{2\mu}$ entonces $p_a^2 = |\vec{p}_a|^2 = |\vec{p}_b|^2 = p_b^2$. Lo anterior significa que aunque el momento de la partícula incidente puede cambiar por efecto del centro dispersor su magnitud permanece igual, o sea $|\vec{p}_a| = |\vec{p}_b| \equiv p$.

La energía de la partícula incidente con magnitud en el momento igual a p es $E_a^{(0)} = \frac{p^2}{2\mu}$, de donde se obtiene que:

$$\frac{dP}{dE_a^{(0)}} = \frac{\mu}{p} \quad (4.131)$$

De la expresión (4.129) es posible obtener:

$$\frac{dN_{\bar{b}}}{dP} = Q \frac{p^2 d\Omega}{(2\pi \hbar)^3} \quad (4.132)$$

Reemplazando (4.131) y (4.132) en (4.130), se concluye que la densidad de estados en el ancho \bar{b} que el detector puede medir es:

$$\rho_{\bar{b}} = \frac{Q \mu}{(2\pi \hbar)^3} p d\Omega = \frac{Q \mu}{(2\pi \hbar)^3} \hbar k d\Omega \quad (4.133)$$

4.4.4. Sección eficaz de dispersión

Ahora se puede evaluar la sección eficaz diferencial dada por (4.124). Se ha considerado una partícula simple dentro de un volumen Q , donde se ha asumido que inicialmente se encuentra en un estado de momento bien definido \vec{p}_a . El estado de esta partícula se representa por una función de onda plana de momento $\vec{p}_a = \hbar \vec{k}_a$ que uniformemente llena el volumen Q , así que la función de onda normalizada es:

$$\psi_a^{(0)} = Q^{-1/2} e^{i \vec{k}_a \cdot \vec{r}} \quad (4.134)$$

La partícula incide sobre un centro dispersor y es dispersada cambiando su estado de movimiento a $\vec{p}_b = \hbar \vec{k}_b$ (figura 4.23). En este estado la partícula queda descrita por la función de onda plana:

$$\psi_b^{(0)} = Q^{-1/2} e^{i \vec{k}_b \cdot \vec{r}} \quad (4.135)$$

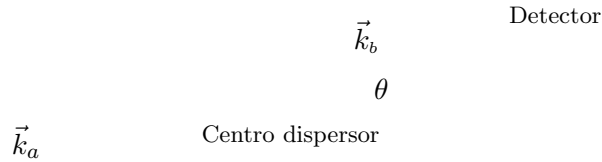


FIGURA 4.23. Diagrama en el espacio de momentos de la dispersión de una partícula de masa μ .

que también llena completamente el volumen Q .

El centro dispersor está caracterizado por producir una perturbación $\widehat{H}'(t)$ sobre la partícula. El vector \vec{k}_b apunta del centro dispersor hacia el contador.

Por el hecho mencionado previamente de tenerse una colisión elástica, la energía se conserva y entonces $|\vec{k}_a| = |\vec{k}_b| \equiv k$. La densidad de partículas del haz incidente es Q^{-1} , puesto que ésta puede identificarse con la densidad de probabilidad. La partícula incidente al tener momento bien definido cuya magnitud es $p = \hbar k$, tiene velocidad $v = \frac{p}{\mu} = \frac{\hbar k}{\mu}$.

$$d = v \Delta t$$

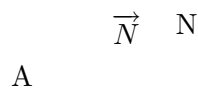


FIGURA 4.24. Volumen $V = Ad$ ocupado por las N partículas que atraviesan la sección transversal A en el tiempo Δt .

Ya que la luminosidad (\mathcal{L}) del haz incidente es el número de partículas (N) que atraviesan una sección transversal de área A en un tiempo Δt , o sea:

$$\mathcal{L} = \frac{N}{A \Delta t} \quad (4.136)$$

entonces, durante el tiempo Δt las N partículas que han atravesado la sección transversal de área A , se encuentran ocupando un volumen $V = Ad$, donde d es la distancia máxima recorrida por algunas partículas en el tiempo Δt , o sea $d = v\Delta t$, (figura 4.24). De esta forma el volumen V es:

$$V = Ad = A \frac{\hbar k}{\mu} \Delta t \quad (4.137)$$

En el volumen V hay N partículas, así la densidad de partículas es:

$$Q^{-1} = \frac{N}{V} = \frac{N}{A \frac{\hbar k}{\mu} \Delta t} \quad (4.138)$$

Reemplazando (4.136) en (4.138) se obtiene que la luminosidad se puede escribir como:

$$\mathcal{L} = \frac{\hbar k}{\mu Q} \quad (4.139)$$

De la expresión de sección eficaz diferencial (4.124) es claro que:

$$d\sigma = \frac{1}{\mathcal{L}} dN(\theta) \quad (4.140)$$

Reemplazando la tasa de conteo $dN(\theta)$ dada por (4.125) en (4.140) se obtiene:

$$d\sigma = \frac{1}{\mathcal{L}} \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \psi_b^{(0)} | \hat{H}'(t) | \psi_a^{(0)} \rangle \right|^2 \rho_{\bar{v}}(E_a^{(0)}) \quad (4.141)$$

Reemplazando (4.133) y (4.139) en (4.141) se obtiene

$$d\sigma = \left(\frac{\mu Q}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \left| \langle \psi_b^{(0)} | \hat{H}'(t) | \psi_a^{(0)} \rangle \right|^2 d\Omega \quad (4.142)$$

de donde es posible concluir que la sección eficaz diferencial se escribe como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{\mu Q}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \left| \langle \psi_b^{(0)} | \hat{H}'(t) | \psi_a^{(0)} \rangle \right|^2 \quad (4.143)$$

Teniendo en cuenta que la sección eficaz diferencial de dispersión corresponde a la norma al cuadrado de la amplitud de dispersión, esto es $\frac{d\sigma}{d\Omega} = |F(\theta)|^2$, entonces la amplitud de dispersión queda escrita como:

$$F(\theta) = -\frac{\mu Q}{2\pi\hbar} \langle \psi_b^{(0)} | \hat{H}'(t) | \psi_a^{(0)} \rangle \quad (4.144)$$

donde el signo menos se ha introducido por convención. Así, para conocer $F(\theta)$ hace falta únicamente evaluar la integral $\langle \psi_b^{(0)} | \hat{H}'(t) | \psi_a^{(0)} \rangle$, lo cual se hace una vez conocida la forma del potencial dispersor.

4.4.5. La aproximación de Born

El resultado (4.144) fue obtenido por primera vez por Max Born en 1926. Aunque este resultado no es del todo satisfactorio, pues conduce a conclusiones algunas veces engañosas, contiene un excelente truco que permite entender los procesos de colisión de una forma directa. El truco implícito en la expresión (4.144) es suponer que la función de onda exacta en las vecindades del centro dispersor no es muy diferente de la que se tendría en ausencia del potencial dispersor.

Si la perturbación \hat{H}' es una interacción describible por una función potencial $V(\vec{r})$, introduciendo los estados no perturbados $\psi_a^{(0)}$ y $\psi_b^{(0)}$ dados por (4.134) y (4.135) en (4.144), se obtiene

$$\begin{aligned} F(\theta) &= -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} Q \int \frac{1}{Q^{1/2}} e^{-i\vec{k}_b \cdot \vec{r}} \frac{1}{Q^{1/2}} e^{i\vec{k}_a \cdot \vec{r}} V(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int e^{i(\vec{k}_a - \vec{k}_b) \cdot \vec{r}} V(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (4.145)$$

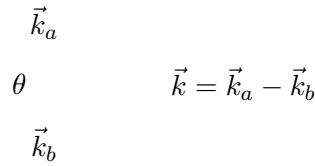


FIGURA 4.25. Definición del vector \vec{k} . En la gráfica θ es el ángulo de dispersión y $|\vec{k}_a| = |\vec{k}_b| = k_a$.

Nótese que Q se cancela, lo cual es natural si se tiene en cuenta que la sección eficaz no depende del tamaño del laboratorio.

Si $V(\vec{r})$ es un potencial central, es decir con simetría esférica, la integración angular de (4.145) se puede realizar sin dificultad.

Se elige como eje polar el vector (figura 4.25):

$$\vec{k}_a - \vec{k}_b = \vec{k} \quad (4.146)$$

así que:

$$(\vec{k}_a - \vec{k}_b) \cdot \vec{r} = \vec{k} \cdot \vec{r} = kr \cos \eta \quad (4.147)$$

donde k , la longitud de \vec{k} es:

$$k = 2k_a \sin \frac{\theta}{2} \quad (4.148)$$

y η es el ángulo entre los vectores \vec{k} y \vec{r} . La integral en (4.145) dada por

$$\int_0^{\infty} r^2 dr \int_0^{\pi} \sin \eta d\eta \int_0^{2\pi} d\phi e^{ikr \cos \eta} V(r)$$

se puede realizar sobre las variables angulares ϕ y $\cos \eta$, obteniéndose

$$4\pi \int_0^{\infty} \frac{\sin kr}{kr} V(r) r^2 dr$$

De esta forma, (4.145) se puede escribir como

$$F(\theta) = -\frac{2\mu}{\hbar^2 k} \int_0^{\infty} \sin kr V(r) r dr \quad (4.149)$$

Este resultado estándar de la aproximación, se conoce como primera aproximación de Born debido a que el reemplazo de las funciones de onda se hace con las funciones de onda del sistema sin perturbar, o sea obtenido con la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo en la aproximación de primer orden.

4.4.6. Sección eficaz de Rutherford

Debido a su importancia, se considera como un ejemplo de aplicación de la primera aproximación de Born el caso de la dispersión de una partícula cargada via el potencial de Coulomb. El largo rango del potencial $1/r$ implica que muchas de las formulaciones de la teoría de dispersión no son directamente aplicables a este potencial y en particular la aproximación de ondas parciales introducida en la sección 4.2 no se puede usar en este caso.

Con el fin de calcular la amplitud de dispersión para el potencial de Coulomb, es necesario introducir un factor de convergencia μ y escribir

$$V_c(r) = A \frac{e^2}{r} \rightarrow V_c(r, \mu) = A \frac{e^2}{r} e^{-\mu r} \quad (4.150)$$

para la interacción de dos cargas de igual signo $\pm e$. El potencial dado por (4.150) es el de Yukawa con un rango finito de aproximadamente $R \sim 1/\mu$. Al final de los cálculos se hará $\mu \rightarrow 0$ y así se recuperará el rango infinito del potencial. Reemplazando (4.150) en (4.149)

$$\begin{aligned} F(\theta) = F(k) &= -\left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right) \left(\frac{Ae^2}{k}\right) \int_0^{\infty} dr e^{-\mu r} \sin(kr) \\ &= -\left(\frac{2\mu Ae^2}{\hbar^2}\right) \frac{1}{\mu^2 + k^2} \end{aligned} \quad (4.151)$$

Tomando el límite $\mu \rightarrow 0$, la amplitud de dispersión para el haz de partículas cargadas dispersadas vía el potencial de Coulomb es:

$$F(k) = - \left(\frac{2\mu Ae^2}{\hbar^2} \right) \frac{1}{k^2} \quad (4.152)$$

La sección eficaz diferencial puede escribirse como

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{2\mu Ae^2}{\hbar^2 k^2} \right)^2 = \left(\frac{Ae^2}{4E_a^{(0)}} \right)^2 \frac{1}{\text{sen}^4(\theta/2)} \quad (4.153)$$

donde se ha usado el hecho que $k = 2k_a \text{sen}(\theta/2)$ y $\hbar k_a = \sqrt{2mE_a^{(0)}}$.

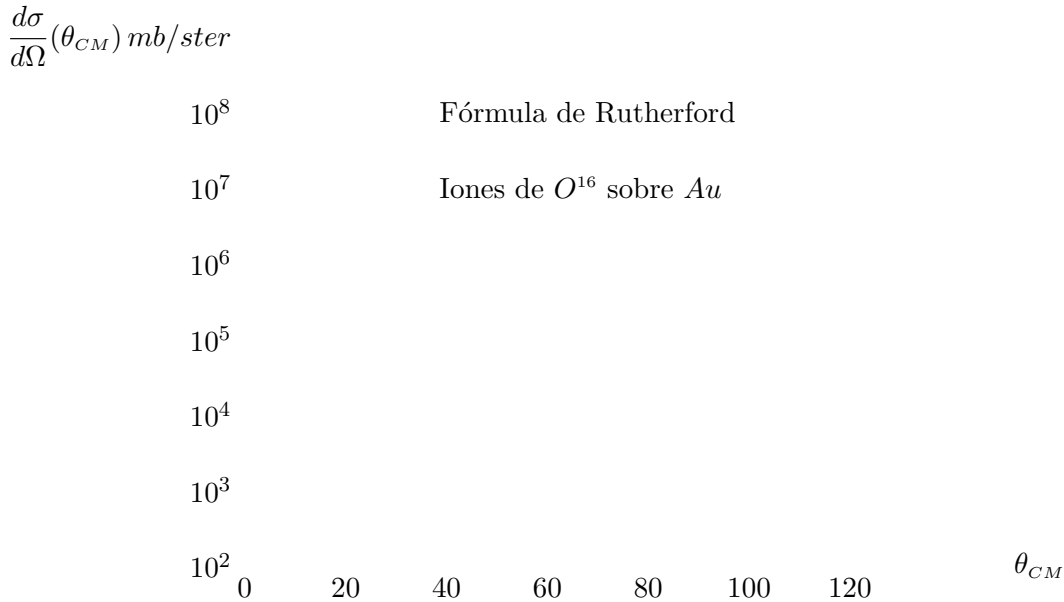


FIGURA 4.26. Sección eficaz diferencial para la dispersión de Rutherford de oxígeno ionizado sobre núcleos de oro ilustrando la fórmula de Rutherford. Datos tomados por Bromley, Kuehner y Almqvist (1961). D.A. Bromley, J.A. Kuehner and E. Almqvist, *Phys. Rev.* **123** (1961) 878.

El resultado (4.153) es la misma sección eficaz de Rutherford obtenida usando técnicas puramente clásicas y se observa que cuando la sección eficaz queda descrita en términos del observable energía $E_a^{(0)}$, esta no contiene explícitamente factores de \hbar , lo cual es un comportamiento único de la dispersión de Coulomb mostrando de manera sugestiva la única correspondencia con el resultado clásico.

El resultado (4.153) puede fácilmente generalizarse a la dispersión de cargas Z_1e por un potencial de carga Z_2e por el simple reemplazo de $e^2 \rightarrow Z_1Z_2e^2$. Esto ha sido verificado para muchos sistemas, y quien lo hizo por primera vez fue Ernest Rutherford en 1911 para

la dispersión de partículas α (núcleos de Helio, $Z_1 = 2$) por núcleos de oro ($Z_2 = 79$). En la figura 4.26 se muestra los datos de dispersión de núcleos de oxígeno ($Z_1 = 8$) sobre núcleos de oro, confirmando experimentalmente la dependencia característica de la forma $1/\sin^4(\theta/2)$.

La expresión exacta para la amplitud de dispersión de Coulomb puede obtenerse al solucionar la ecuación de Schrödinger en coordenadas parabólicas. (Véase *Quantum Mechanics*, Leonard I. Schiff, Mc Graw Hill International Editions, 1968.)

EJERCICIOS 4.2.

1. Considérese la dispersión de partículas de masa m por el potencial paso atractivo finito tridimensional

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & \text{para } r < a \\ 0 & \text{para } r > a \end{cases}$$

Calcule la sección eficaz diferencial y la sección eficaz total para los casos de bajas energías ($\vec{k} \cdot \vec{r} \rightarrow 0$) y altas energías, en la aproximación de Born.

2. Considérese la dispersión de partículas cargadas con un átomo neutro. El campo de Coulomb del núcleo es apantallado por los electrones orbitales a una distancia μ^{-1} del orden de un radio de Bohr. El potencial $V(r)$ es $V(r) = -\frac{A}{r} e^{-\mu r}$. Usando la aproximación de Born, calcule las secciones eficaces diferencial y total.

Capítulo 5

Introducción a la mecánica cuántica relativista

En esta sección se extenderá la ecuación de Schrödinger no relativista a la descripción del movimiento de una partícula que tiene una velocidad cercana a la de la luz. Esta extensión se puede hacer de varias formas, pero cada una de ellas es consistente con las ecuaciones de transformación de Lorentz de la teoría de la relatividad especial. Un hecho característico de las ecuaciones de onda relativistas es que el espín de la partícula es construido dentro de la teoría desde el comienzo y no puede ser adicionado después, tal como Pauli adicionó el espín electrónico a la ecuación no relativista de Schrödinger.

Dos ecuaciones relativistas son consideradas aquí:

- La ecuación de espín 0 debida a Schrödinger que sirve para describir el movimiento de las partículas escalares, por ejemplo el mesón π .
- La ecuación de espín 1/2 debida a Dirac que describe el movimiento de un electrón.

5.1. Ecuación relativista de Schrödinger

Schrödinger desarrollo paralelamente a la ecuación de onda no relativista, una extensión relativista.¹ Esta ecuación sigue de la natural relación no relativista de la mecánica clásica.

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m}$$

entre la energía y el momento de una partícula a la correspondiente relación relativista

$$E^2 = c^2\vec{p}^2 + m^2c^4$$

donde ahora E incluye la energía en reposo mc^2 .

¹Véase E. Schrödinger, *Ann. Physik* **81** (1926) 109.

La ecuación de Schrödinger no relativista para la partícula libre es:

$$i \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi = E \psi = \frac{\hat{p}^2}{2m} \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi \quad (5.1)$$

Es decir, la energía y el momento pueden ser representados por operadores diferentes que actúan sobre la función de onda ψ

$$E \rightarrow i \hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

$$\vec{p} \rightarrow -i \hbar \vec{\nabla}$$

La ecuación de Schrödinger relativista para la partícula libre es:

$$\begin{aligned} \left(i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \right)^2 \psi &= c^2 (-i \hbar \vec{\nabla}) \psi + m^2 c^4 \psi \\ -\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} &= -\hbar^2 c^2 \vec{\nabla}^2 \psi + m^2 c^4 \psi \end{aligned} \quad (5.2)$$

Esta ecuación (5.2) se puede escribir como:

$$\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} - \hbar^2 c^2 \vec{\nabla}^2 \psi + m^2 c^4 \psi = 0$$

Dividiendo por $\hbar^2 c^2$ se tiene:

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} - \vec{\nabla}^2 \psi + \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \psi = 0$$

Definiendo:

$$\square^2 = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \vec{\nabla}^2 = \partial^\mu \partial_\mu$$

donde

$$\partial_\mu = \left(\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t}, -\vec{\nabla} \right) = \left(\partial_0, -\partial_i \right)$$

la versión covariante de (5.2) es:

$$\square^2 + \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \psi = 0 \quad (5.3)$$

o también:

$$\partial^\mu \partial_\mu \psi + k^2 \psi \quad (5.4)$$

con

$$k^2 = \frac{m^2 c^2}{\hbar^2}$$

La ecuación conjugada de (5.4) es:

$$\partial^\mu \partial_\mu \psi^* + k^2 \psi^* \quad (5.5)$$

multiplicando por ψ^* la ecuación (5.4) y por ψ la ecuación (5.5), se tiene:

$$\partial^\mu \psi^* \partial_\mu \psi + k^2 \psi^* \psi = 0 \quad (5.6)$$

$$\partial^\mu \psi \partial_\mu \psi^* + k^2 \psi \psi^* = 0 \quad (5.7)$$

restando (5.6) y (5.7):

$$\partial^\mu \left[\psi^* \partial_\mu \psi - \psi \partial_\mu \psi^* \right] = 0 \quad (5.8)$$

llamando

$$J_\mu = B(\psi^* \partial_\mu \psi - \psi \partial_\mu \psi^*) \quad (5.9)$$

donde B es una constante por determinar, se tiene la ecuación de continuidad

$$\partial^\mu J_\mu = 0$$

donde

$$J_\mu = (J_0, -J_i) = (c\rho, -J_i)$$

Entonces

$$J_0 = c\rho = B \left(\psi^* \frac{1}{c} \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{1}{c} \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right)$$

$$\rho = \frac{B}{c^2} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right) \quad (5.10)$$

$$J_i = B \left(\psi^* \vec{\nabla}_i \psi - \psi \vec{\nabla}_i \psi^* \right) \quad (5.11)$$

ya que:

$$\partial^\mu J_\mu = \partial^0 J_0 + \partial^i J_i = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} c\rho + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0$$

se tiene la ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0 \quad (5.12)$$

Es decir, la cantidad

$$\rho = B \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right)$$

se conserva.

Por no tener signo definido, ρ no se puede considerar como la densidad de partículas y se le atribuye el significado de densidad de carga, luego \vec{J} es la densidad de corriente eléctrica.

Para fijar el valor de B , se toma en cuenta que el límite no relativista se debe recuperar. En el caso no relativista ψ representa una onda plana monocromática (pues es solución de (5.1)):

$$\psi(\vec{r}, t) = e^{-iEt/\hbar} \psi(\vec{r})$$

Sustituyéndola en (5.10), se tiene:

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{B}{c^2} \left(e^{iEt/\hbar} \psi^*(\vec{r}) \left(-\frac{iE}{\hbar} \right) e^{-iEt/\hbar} \psi(\vec{r}) - e^{-iEt/\hbar} \psi(\vec{r}) \left(\frac{iE}{\hbar} \right) e^{iEt/\hbar} \psi^*(\vec{r}) \right) \\ \rho &= -2i \frac{BE}{\hbar c^2} \psi^* \psi \end{aligned}$$

y puesto que $E = mc^2$, entonces:

$$\rho = -2i \frac{Bm}{\hbar} \psi^* \psi \quad (5.13)$$

Esta cantidad debe coincidir con la densidad de carga no relativista:

$$\rho = e \psi^* \psi \quad (5.14)$$

Comparando (5.13) con (5.14)

$$B = \frac{i \hbar e}{2m}$$

y así, la densidad de corriente es:

$$J_{\mu} = \frac{i\hbar e}{2m} (\psi^* \partial_{\mu} \psi - \psi \partial_{\mu} \psi^*) \quad (5.15)$$

Si se supone que la solución de (5.2) tiene la forma:

$$\psi(\vec{r}, t) = A e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - Et/\hbar)} \quad (5.16)$$

o también, con $E = h\nu = \hbar\omega$, $\frac{E}{\hbar} = \omega$, como:

$$\psi(\vec{r}, t) = a e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)}$$

Al reemplazar (5.16) en (5.2), y teniendo en cuenta que $\vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar}$, se tiene que la ecuación se satisface si

$$\begin{aligned} -\hbar^2 \left(-\frac{iE}{\hbar} \right)^2 \psi &= -\hbar^2 c^2 \left(-\frac{\vec{p}^2}{\hbar^2} \right) \psi + m^2 c^4 \psi \\ E^2 \psi &= c^2 p^2 \psi + m^2 c^4 \psi = (c^2 \vec{p}^2 + m^2 c^4) \psi \end{aligned}$$

Entonces:

$$(\hbar\omega)^2 = c^2 \hbar^2 \vec{k}^2 + m^2 c^4$$

es decir:

$$E = \pm E_0 \quad \text{con} \quad E_0 = \sqrt{m^2 c^4 + c^2 \vec{p}^2}$$

En resumen:

$$E = \pm \sqrt{m^2 c^4 + c^2 \vec{p}^2} \quad (5.17a)$$

$$\hbar\omega = \pm \sqrt{m^2 c^4 + c^2 \hbar^2 \vec{k}^2} \quad (5.17b)$$

Nótese que en las ecuaciones (5.17) se tiene una ambigüedad en el signo de la energía. Es decir, la teoría predice soluciones de energía positiva y negativa.

Precisamente fue la intención de eliminar las soluciones de energía negativa lo que condujo a Dirac a plantear su ecuación, pero no le fue posible pues en aquella ecuación también se predicen soluciones de energía negativa.

Las dos soluciones son:

$$\psi_+ = A_+ e^{-i\omega t + i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (5.18)$$

$$\psi_- = A_- e^{i\omega t + i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (5.19)$$

donde ψ_+ corresponde a $\hbar\omega = E > 0$ y ψ_- a $\hbar\omega = E < 0$.

Al sustituir estas soluciones en las expresiones para la densidad de corriente dada por (5.10):

$$\rho = \frac{B}{c^2} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right) \quad \text{con} \quad B = \frac{i\hbar e}{2m}$$

$$\rho = \frac{i\hbar e}{2mc^2} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right) \quad (5.20)$$

$$J_i = B \left(\psi^* \vec{\nabla}_i \psi - \psi \vec{\nabla}_i \psi^* \right)$$

$$J_i = \frac{i\hbar e}{2m} \left(\psi^* \vec{\nabla}_i \psi - \psi \vec{\nabla}_i \psi^* \right) \quad (5.21)$$

Sustituyendo (5.19) y (5.19) en (5.20) se obtiene:

$$\rho_+ = \frac{i\hbar e}{2mc^2} \left(\psi_+^* (-i\omega) \psi_+ - \psi_+ (i\omega) \psi_+^* \right)$$

$$\rho_+ = \frac{\hbar e \omega}{mc^2} \psi_+^* \psi_+ = \frac{e E_0}{mc^2} |A_+|^2$$

En el límite no relativista $E_0 = mc^2$, luego

$$\rho_+ = e |A_+|^2 > 0 \quad \text{si} \quad e > 0$$

Por otra parte

$$\rho_- = \frac{i\hbar e}{2mc^2} \left(\psi_-^* (i\omega) \psi_- - \psi_- (-i\omega) \psi_-^* \right)$$

$$= -\frac{\hbar e \omega}{mc^2} \psi_-^* \psi_- = -\frac{e E_0}{mc^2} |A_-|^2$$

En el límite no relativista $E_0 = mc^2$, entonces:

$$\rho_- = -e |A_-|^2 < 0 \quad \text{si} \quad e > 0$$

De manera que para $e > 0$, las soluciones de energía positiva corresponden a partículas con carga positiva, en tanto que las de energía negativa corresponden a cargas negativas.

5.1.1. Movimiento de una partícula de carga e en un campo electromagnético definido por $\phi(\vec{r}, t)$ y $\vec{A}(\vec{r}, t)$

Para el caso no relativista (Apéndice E) el hamiltoniano del sistema es:

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + e\phi$$

o sea:

$$E - e\phi = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2$$

En el caso relativista

$$(E - e\phi)^2 = (c\vec{p} - e\vec{A})^2 + m^2c^4 \quad (5.22)$$

reemplazando $E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ y $\vec{p} \rightarrow -i\hbar \vec{\nabla}$ en (5.22) se tiene:

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\phi \right)^2 \psi(\vec{r}, t) = (-i\hbar c \vec{\nabla} - e\vec{A})^2 \psi(\vec{r}, t) + m^2c^4 \psi(\vec{r}, t)$$

o sea:

$$\begin{aligned} & \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} - 2ie\hbar\phi \frac{\partial}{\partial t} - ie\hbar \frac{\partial\phi}{\partial t} + e^2\phi^2 \right) \psi(\vec{r}, t) \\ & = \left[-\hbar^2 c^2 \vec{\nabla}^2 + 2ie\hbar c \vec{A} \cdot \vec{\nabla} + ie\hbar c (\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) + e^2 \vec{A}^2 + m^2c^4 \right] \psi(\vec{r}, t) \end{aligned} \quad (5.23)$$

Teniendo en cuenta la condición de Lorentz (ecuación (L.11) del apéndice L) $\frac{1}{c} \frac{\partial\phi}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$, entonces (5.23) se puede escribir como:

$$\begin{aligned} & \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} - 2ie\hbar\phi \frac{\partial}{\partial t} + e^2\phi^2 \right) \psi(\vec{r}, t) \\ & = \left[-\hbar^2 c^2 \vec{\nabla}^2 + 2ie\hbar c \vec{A} \cdot \vec{\nabla} + e^2 \vec{A}^2 + m^2c^4 \right] \psi(\vec{r}, t) \end{aligned} \quad (5.24)$$

La ecuación (5.24) puede separarse con respecto a r y t , asumiendo que:

$$\psi(\vec{r}, t) = U(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar} \quad (5.25)$$

Reemplazando (5.25) en (5.24) se obtiene:

$$\left[-\hbar^2 \left(-\frac{iE}{\hbar} \right)^2 - 2ie\hbar\phi \left(-\frac{iE}{\hbar} \right) + e^2\phi^2 \right] U(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar}$$

$$= \left[-\hbar^2 c^2 \vec{\nabla}^2 + 2ie\hbar c \vec{A} \cdot \vec{\nabla} + e^2 \vec{A}^2 + m^2 c^4 \right] U(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar}$$

$$[E^2 - 2eE\phi + e^2\phi^2] U(\vec{r}) = \left[-\hbar^2 c^2 \vec{\nabla}^2 + 2ie\hbar c \vec{A} \cdot \vec{\nabla} + e^2 \vec{A}^2 + m^2 c^4 \right] U(\vec{r})$$

Entonces

$$[E - e\phi]^2 U(\vec{r}) = [-\hbar^2 c^2 \vec{\nabla}^2 + 2ie\hbar c \vec{A} \cdot \vec{\nabla} + e^2 \vec{A}^2 + m^2 c^4] U(\vec{r}) \quad (5.26)$$

Para el caso particular en que se tiene $\vec{B} = 0$, o sea, $\vec{A} = 0$ con $\vec{E} \neq 0$ y en particular $\phi(\vec{r})$ esféricamente simétrico, (5.26) es:

$$\begin{aligned} [-\hbar^2 c^2 \vec{\nabla}^2 + m^2 c^4] U(\vec{r}) &= [E - e\phi]^2 U(\vec{r}) \\ -\hbar^2 c^2 \vec{\nabla}^2 U(\vec{r}) &= [(E - e\phi)^2 - m^2 c^4] U(\vec{r}) \\ -\vec{\nabla}^2 U(\vec{r}) &= \frac{(E - e\phi)^2 - m^2 c^4}{\hbar^2 c^2} U(\vec{r}) \end{aligned} \quad (5.27)$$

Ecuación que puede ser separada en coordenadas esféricas con

$$U(\vec{r}) = U(r, \theta, \phi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (5.28)$$

reemplazando (5.28) en (5.27) se obtiene:

$$\left[-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = \frac{(E - e\phi)^2 - m^2 c^4}{\hbar^2 c^2} R \quad (l = 0, 1, 2, \dots) \quad (5.29)$$

Si se toma $E = mc^2 + E'$ y se asume que $E' \ll mc^2$, $e\phi \ll mc^2$:

$$\begin{aligned} \frac{(E - e\phi)^2 - m^2 c^4}{\hbar^2 c^2} &= \frac{(mc^2 + E' - e\phi)^2 - m^2 c^4}{\hbar^2 c^2} = \frac{m^2 c^4 \left(1 + \frac{E' - e\phi}{mc^2} \right)^2 - m^2 c^4}{\hbar^2 c^2} \\ &= \frac{m^2 c^4 \left(1 + 2 \frac{E' - e\phi}{mc^2} + \dots \right)^2 - m^2 c^4}{\hbar^2 c^2} = \frac{2m}{\hbar^2} (E' - e\phi) \end{aligned}$$

y se obtiene el límite no relativista.

5.1.2. Niveles de energía en un campo de Coulomb

Una solución exacta de (5.29) puede obtenerse para el caso $e\phi(r) = -\frac{Ze^2}{r}$. Esta situación representaría un átomo hidrogenoide donde la partícula en (5.29) no puede ser un electrón por no tener espín.

Si se hace el cambio de variable $\rho = \alpha r$, entonces (5.29) puede escribirse como:

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{dR}{d\rho} \right) + \left[\frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1) - \gamma^2}{\rho^2} \right] R = 0 \quad (5.30)$$

con

$$\gamma \equiv \frac{Z e^2}{\hbar c}, \quad \alpha^2 \equiv \frac{4(m^2 c^4 - E^2)}{\hbar^2 c^2}, \quad \lambda \equiv \frac{2 E \gamma}{\hbar c \alpha} \quad (5.31)$$

El parámetro λ se determina por la condición de contorno sobre R cuando $\rho = \infty$, y E es expresado en términos de λ reemplazando α en (5.31)

$$\alpha = \frac{2 E \gamma}{\hbar c \lambda}$$

$$\alpha^2 = \left(\frac{2 E \gamma}{\hbar c \lambda} \right)^2 = \frac{4(m^2 c^4 - E^2)}{\hbar^2 c^2}$$

$$= \frac{4 E^2 \gamma^2}{\hbar^2 c^2 \lambda^2} = \frac{4(m^2 c^4 - E^2)}{\hbar^2 c^2}$$

$$E^2 \frac{\gamma^2}{\lambda^2} + E^2 = m^2 c^4$$

$$E^2 = \frac{m^2 c^4}{1 + \frac{\gamma^2}{\lambda^2}}$$

$$E = m c^2 \left(1 + \frac{\gamma^2}{\lambda^2} \right)^{-1/2} \quad (5.32)$$

Al estudiar la solución de (5.30) se encuentra que las soluciones que son finitas en $\rho = 0$ e ∞ , existen solamente si

$$\lambda = n' + s + 1$$

Para verlo, se asume que la solución de (5.30) es de la forma

$$R(\rho) = F(\rho) e^{-\frac{1}{2} \rho} \quad (5.33)$$

donde se observa el comportamiento asintótico para $\rho \rightarrow \infty$, y $F(\rho)$ es un polinomio de orden finito en ρ . Reemplazando (5.33) en (5.30) se obtiene:

$$\frac{d^2 F}{d\rho^2} + \left(\frac{2}{\rho} - 1 \right) \frac{dF}{d\rho} + \left[\frac{\lambda - 1}{\rho} - \frac{l(l+1) - \gamma^2}{\rho^2} \right] F = 0 \quad (5.34)$$

Ahora, se asume que la solución de (5.34) es de la forma

$$F(\rho) = \rho^s (a_0 + a_1 \rho + a_2 \rho^2 + \dots) \equiv \rho^s L(\rho) \quad a_0 \neq 0; s \geq 0 \quad (5.35)$$

y así $F(\rho)$ es finita para $\rho = 0$.

Reemplazando (5.35) en (5.34), se obtiene:

$$\rho^2 \frac{d^2 L}{d\rho^2} + \rho [2(s+1) - \rho] \frac{dL}{d\rho} + [\rho(\lambda - s - 1) + s(s+1) - l(l+1) + \gamma^2] L = 0 \quad (5.36)$$

Si $\rho = 0$ en esta ecuación, se sigue que

$$\begin{aligned} s(s+1) - [l(l+1) - \gamma^2] &= 0 \\ s(s+1) &= l(l+1) - \gamma^2 \end{aligned} \quad (5.37)$$

Escribiendo (5.36) como:

$$\rho^2 \frac{d^2 L}{d\rho^2} + \rho [2(s+1) - \rho] \frac{dL}{d\rho} + [\rho n' + s(s+1) - [l(l+1) - \gamma^2]] L = 0 \quad (5.38)$$

con

$$n' = \lambda - s - 1$$

entonces

$$\lambda = n' + s + 1 \quad (5.39)$$

Las soluciones de (5.38) existen en $\rho = 0$ y $\rho = \infty$ si n' es cero o m entero positivo, donde s satisface la ecuación

$$\begin{aligned} s^2 + s - [l(l+1) - \gamma^2] &= 0 \\ s &= -\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} [1 + 4[l(l+1) - \gamma^2]]^{1/2} \\ &= -\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} [1 + 4l^2 + 4l - 4\gamma^2]^{1/2} \\ s &= -\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} [(2l+1)^2 - 4\gamma^2]^{1/2} \\ s &= -\frac{1}{2} \pm [(l + \frac{1}{2})^2 - \gamma^2]^{1/2} \end{aligned} \quad (5.40)$$

Una positiva y otra negativa para $l > 0$.

Para $l = 0$. los dos valores de s son negativos, así que

$$R(r) \sim r^s \quad \text{para } r \sim 0 \quad (5.41)$$

Reemplazando (5.40) en (5.39) pero con el signo positivo para cualquier l :

$$\begin{aligned} \lambda &= n' - \frac{1}{2} + \left[\left(l + \frac{1}{2} \right)^2 - \gamma^2 \right]^{1/2} + 1 \\ \lambda &= n' + \frac{1}{2} + \left[\left(l + \frac{1}{2} \right)^2 - \gamma^2 \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (5.42)$$

Las ecuaciones (5.32) y (5.42) dan una estructura fina a los niveles de energía no relativistas

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^2}{2\hbar^2 n^2} \quad (n = 1, 2, \dots)$$

Reemplazando (5.42) en (5.32) se obtiene:

$$\begin{aligned} E &= \frac{mc^2}{\left(1 + \frac{\gamma^2}{\left(n' + \frac{1}{2} \left[\left(l + \frac{1}{2} \right)^2 - \gamma^2 \right]^{1/2} \right)^2} \right)^{1/2}} \\ &= mc^2 \left[1 - \frac{1}{2} \frac{\gamma^2}{\left(n' + \frac{1}{2} + \left[\left(l + \frac{1}{2} \right)^2 - \gamma^2 \right]^{1/2} \right)^2} + \frac{1}{8} \frac{\gamma^4}{\left(n' + \frac{1}{2} + \left[\left(l + \frac{1}{2} \right)^2 - \gamma^2 \right]^{1/2} \right)^4} + \dots \right] \\ &= mc^2 \left[1 - \frac{1}{2} \frac{\gamma^2}{\left(n' + \frac{1}{2} + \left(l + \frac{1}{2} \right) \left[1 - \frac{\gamma^2}{\left(l + \frac{1}{2} \right)^2} \right]^{1/2} \right)^2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{8} \frac{\gamma^4}{\left(n' + \frac{1}{2} + \left(l + \frac{1}{2} \right) \left[1 - \frac{\gamma^2}{\left(l + \frac{1}{2} \right)^2} \right]^{1/2} \right)^4} \right] \end{aligned}$$

$$= mc^2 \left[1 - \frac{\frac{1}{2} \gamma^2}{\left(n' + \frac{1}{2} + \left(l + \frac{1}{2} \right) \left[1 - \frac{1}{2} \frac{\gamma^2}{\left(l + \frac{1}{2} \right)^2} + \dots \right] \right)^2} + \frac{1}{8} \frac{\gamma^4}{\left(n' + \frac{1}{2} + \left(l + \frac{1}{2} \right) \left[1 - \frac{1}{2} \frac{\gamma^2}{\left(l + \frac{1}{2} \right)^2} + \dots \right] \right)^4} \right]$$

definiendo $n \equiv n' + \frac{1}{2} + \left(l + \frac{1}{2} \right) = n' + l + 1$, el número cuántico total:

$$\begin{aligned} E &= mc^2 \left[1 - \frac{\gamma^2}{2 \left(n - \frac{1}{2} \frac{\gamma^2}{\left(l + \frac{1}{2} \right)} + \dots \right)^2} + \frac{1}{8} \frac{\gamma^4}{\left(n - \frac{1}{2} \frac{\gamma^2}{\left(l + \frac{1}{2} \right)} + \dots \right)^4} + \dots \right] \\ &= mc^2 \left[1 - \frac{\gamma^2}{2 \left(n^2 - \frac{n\gamma^2}{\left(l + \frac{1}{2} \right)} + \frac{1}{4} \frac{\gamma^2}{\left(l + \frac{1}{2} \right)^2} \right)^2} + \frac{1}{8} \frac{\gamma^4}{n^4 + \frac{3}{2} \frac{n\gamma^2}{\left(l + \frac{1}{2} \right)} + \dots} \right] \\ &= mc^2 \left[1 - \frac{\gamma^2}{2n^2} \frac{1}{1 - \frac{\gamma^2/n}{l + \frac{1}{2}} + \frac{1}{4} \frac{\gamma^2/n^2}{\left(l + \frac{1}{2} \right)^2}} + \frac{1}{8n^4} \frac{\gamma^4}{1 - \frac{3}{2} \frac{\gamma^2/n^3}{\left(l + \frac{1}{2} \right)} + \dots} \right] \\ &= mc^2 \left[1 - \frac{\gamma^2}{2n^2} \left(1 + \frac{\gamma^2/n}{l + \frac{1}{2}} - \frac{1}{4} \frac{\gamma^2/n^2}{\left(l + \frac{1}{2} \right)^2} \right) + \frac{\gamma^4}{8n^4} \left(1 + \frac{3}{2} \frac{\gamma^3/n^3}{\left(l + \frac{1}{2} \right)} + \dots \right) \right] \\ &= mc^2 \left[1 - \frac{\gamma^2}{2n^2} - \frac{\gamma^4}{2n^4} \left(\frac{n}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right] \\ &= mc^2 - \frac{mc^2\gamma^2}{2n^2} - \frac{mc^2\gamma^4}{2n^4} \left(\frac{n}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) + \dots \end{aligned}$$

$$E = mc^2 - \frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2 n^2} - \frac{mc^2\gamma^4}{2n^3} \frac{n-1}{n-\frac{1}{2}} + \dots$$

Donde el primer término es la energía en reposo, el segundo corresponde a los niveles de energía del átomo de hidrógeno en reposo. El tercer término es la energía de estructura fina que remueve la degeneración de un mismo n y diferente l . Este término es muy grande en comparación al resultado experimental observado en el espectro del hidrógeno.

EJERCICIOS 5.1.

1. Resuelva la ecuación de Schrödinger relativista para un potencial cuadrado atractivo:

$$V(r) = \begin{cases} V_0 & 0 \leq r \leq a \\ 0 & 0 > r > a \end{cases}$$

Haciendo uso de las condiciones de continuidad en $r = a$.

$$V(r)$$

$$V_0$$

a

r

Obtenga explícitamente una expresión para el mínimo V_0 con un a dado que tan solo apantalle una partícula de masa m . Compare el resultado obtenido en ambos casos.

2. Encuentre la solución de la ecuación de Schrödinger relativista que es finita en $r = 0$ y corresponde a la energía potencial $e\phi = -Ze^2/a$ para $r < a$ y $e\phi = -Ze^2/r$ para $r > a$, cuando a es muy pequeño. Nótese que solamente los dos primeros términos de una expansión en serie de potencias en r se deben tomar. Muestre que la solución para $r > a$ se aproxima a la correspondiente de signo positivo en el caso tratado en clase

$$s = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} [(2l+1)^2 - 4\gamma^2]^{1/2}$$

cuando $a \rightarrow 0$

5.2. Ecuación de Dirac

En su derivación original de la ecuación relativista del electrón, Dirac introdujo como condición que la energía de la partícula, cuyo cuadrado está dado por:

$$E^2 = c^2 \vec{p}^2 + m^2 c^4 \quad (5.43)$$

fuera positiva y propuso que debería existir una relación lineal entre E y \vec{p} de la forma

$$E = c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta mc^2 \quad (5.44)$$

de tal forma que su cuadrado fuera (5.43). Por lo tanto el operador hamiltoniano más simple que es lineal en el momento y el término de masa es:

$$\hat{H} = c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta mc^2 \quad (5.45)$$

reemplazando \hat{H} en la ecuación de Schrödinger:

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = H \psi(\vec{r}, t) = E \psi(\vec{r}, t) \quad (5.46)$$

se obtiene:

$$(E - c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} - \beta mc^2) \psi(\vec{r}, t) = 0 \quad (5.47)$$

o

$$\left(i \hbar \frac{\partial}{\partial t} + i \hbar c \vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla} - \beta mc^2 \right) \psi = 0 \quad (5.48)$$

¿Qué deben ser $\vec{\alpha}$ y β para que se cumplan las leyes relativistas?

Multiplicando (5.47) a la izquierda por $(E + c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta mc^2)$:

$$(E + c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta mc^2)(E - c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} - \beta mc^2) \psi = 0$$

$$\begin{aligned} & \left(E^2 - c^2 \left[\alpha_x^2 p_x^2 + \alpha_y^2 p_y^2 + \alpha_z^2 p_z^2 + (\alpha_x \alpha_y + \alpha_y \alpha_x) p_x p_y + (\alpha_y \alpha_z + \alpha_z \alpha_y) p_y p_z \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + (\alpha_z \alpha_x + \alpha_x \alpha_z) p_z p_x \right] - m^2 c^4 \beta^4 \right. \\ & \quad \left. - mc^3 \left[(\alpha_x \beta + \beta \alpha_x) p_x + (\alpha_y \beta + \beta \alpha_y) p_y + (\alpha_z \beta + \beta \alpha_z) p_z \right] \right) \psi = 0 \quad (5.49) \end{aligned}$$

Para que (5.49) se convierta en

$$(E^2 - c^2 \vec{p}^2 - m^2 c^4) \psi = 0$$

y por tanto, para que se satisfaga la ecuación relativista de la energía se requiere que:

$$\alpha_x^2 = \alpha_y^2 = \alpha_z^2 = \beta^2 = 1 \quad (5.50)$$

$$\alpha_x \alpha_y + \alpha_y \alpha_x = \alpha_y \alpha_z + \alpha_z \alpha_y = \alpha_z \alpha_x + \alpha_x \alpha_z = 0 \quad (5.51)$$

$$\alpha_x \beta + \beta \alpha_x = \alpha_y \beta + \beta \alpha_y = \alpha_z \beta + \beta \alpha_z = 0 \quad (5.52)$$

Como se observa, los cuadrados de las cantidades α_x , α_y , α_z y β son 1 y cada una de ellas anticonmuta en pares.

Inmediatamente se concluye que α_x , α_y , α_z y β no pueden ser números y necesariamente son matrices. Para tener una representación matricial de estas cantidades se debe tener en cuenta en (5.45) que \hat{H} es hermítico, y así cada una de las cuatro matrices α_x , α_y , α_z y β deben ser hermíticas y así, cuadradas.

El problema se reduce a encontrar explícitamente la representación en la cual una de estas matrices sea diagonal y las otras 3 no diagonales ya que no conmutan entre si y no conmutan con la diagonal. Los cuadrados de las cuatro matrices son la unidad y así sus valores propios son +1 y -1.

Arbitrariamente se escoge β como matriz diagonal, y se rearreglan las filas y columnas de tal forma que el valor propio +1 esté agrupado dentro de una matriz de rango n y el valor propio -1 dentro de una de rango m .

$$\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & \vdots & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & \vdots & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & \dots & 0 & \vdots & 0 & 0 & \ddots & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & \vdots & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & \vdots & -1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & \vdots & 0 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & \dots & 0 & \vdots & 0 & 0 & \ddots & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \vdots & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix}$$

Ahora considérese la ecuación matricial $\alpha_x \beta + \beta \alpha_x = 0$. El elemento jl de esta es:

$$(\alpha_x)_{jl} (\beta_j + \beta_l) = 0$$

Aquí β_j y β_l son los valores propios de β . Si $(\beta_j + \beta_l) = 0$ entonces $(\alpha_x)_{jl} = 0$, luego la matriz para α_x se puede escribir en la forma

$$\alpha_x = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \alpha_{x1} \\ \alpha_{x2} & \mathbf{0} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \vdots \\ 0 & 0 & \ddots & 0 & 0 & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \ddots & 0 & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \dots & 0 & \vdots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ & & & \alpha_{x2} & & \vdots \\ & & & & & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ & & & & & & \vdots & & & & 0 & 0 \\ & & & & & & & \alpha_{x2} & & & \vdots & & 0 & 0 \\ & & & & & & & & & & \vdots & & & & 0 & 0 \\ & & & & & & & & & & & \alpha_{x2} & & & \vdots & & 0 & 0 \\ & & & & & & & & & & & & & & \vdots & & & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

y ya que $(\alpha_x)^2 = (\alpha_y)^2 = (\alpha_z)^2 = 1$ necesariamente se requiere que $\alpha_{x1}\alpha_{x2} = 1$ y $\alpha_{x2}\alpha_{x1} = 1$, lo cual implica que α_{x1} y α_{x2} sean matrices cuadradas 2×2 .

Se conocen matrices anticonmutantes 2×2 , las llamadas matrices de espín de Pauli.

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

que satisfacen las ecuaciones

$$\begin{aligned} \sigma_x \sigma_y &= -\sigma_y \sigma_x = i \sigma_z & \sigma_x^2 &= 1 \\ \sigma_y \sigma_z &= -\sigma_z \sigma_y = i \sigma_x & \sigma_y^2 &= 1 \\ \sigma_z \sigma_x &= -\sigma_x \sigma_z = i \sigma_y & \sigma_z^2 &= 1 \end{aligned}$$

Luego:

$$\alpha_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \vdots & 0 & 1 \\ 0 & 0 & \vdots & 1 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 1 & \vdots & 0 & 0 \\ 1 & 0 & \vdots & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \sigma_x \\ \sigma_x & \mathbf{0} \end{pmatrix} \quad (5.53)$$

$$\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \vdots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \vdots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \vdots & -1 & 0 \\ 0 & 0 & \vdots & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (5.54)$$

Conocida la forma de α_x por tener $\alpha_x\alpha_y + \alpha_y\alpha_x = 0$, se encuentra que $\alpha_{x1}\alpha_{y1} + \alpha_{y1}\alpha_{x1} = 0$

$$\alpha_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \vdots & 0 & -i \\ 0 & 0 & \vdots & i & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & -i & \vdots & 0 & 0 \\ i & 0 & \vdots & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \sigma_y \\ \sigma_y & \mathbf{0} \end{pmatrix} \quad (5.55)$$

Ahora conocida la forma:

$$\begin{aligned} \alpha_y\alpha_z + \alpha_z\alpha_y = 0 & \quad y & \quad \alpha_z\alpha_x + \alpha_x\alpha_z = 0 \\ \alpha_{y1}\alpha_{z1} + \alpha_{z1}\alpha_{y1} = 0 & \quad y & \quad \alpha_{z1}\alpha_{x1} + \alpha_{x1}\alpha_{z1} = 0 \end{aligned}$$

se puede concluir que

$$\alpha_z = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \vdots & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \vdots & 0 & -1 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 1 & 0 & \vdots & 0 & 0 \\ 0 & -1 & \vdots & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \sigma_z \\ \sigma_z & \mathbf{0} \end{pmatrix} \quad (5.56)$$

Ahora se sabe entonces que (5.48) es:²

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{1} + i\hbar c \boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla - \beta mc^2 \right) \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r}, t) \\ \psi_2(\vec{r}, t) \\ \psi_3(\vec{r}, t) \\ \psi_4(\vec{r}, t) \end{pmatrix} = 0 \quad (5.57)$$

es decir, se tienen cuatro ecuaciones diferenciales simultáneas que son lineales y homogéneas en las cuatro $\psi(\vec{r}, t)$.

Se proponen soluciones de la forma

$$\psi_j(\vec{r}, t) = U_j e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)} \quad (j = 1, 2, 3, 4) \quad (5.58)$$

Al reemplazar (5.58) en (5.57) se obtiene:

$$\left[\begin{pmatrix} E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E \end{pmatrix} - cp_x \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} - cp_y \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = 0$$

²En el apéndice M se expresa esta misma ecuación en notación covariante y se enuncian algunas de sus propiedades.

$$\begin{aligned}
& -cp_z \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} - mc^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = 0 \\
& \begin{pmatrix} E - mc^2 & 0 & -cp_z & -cp_x + icp_y \\ 0 & E - mc^2 & -cp_x - icp_y & cp_z \\ -cp_z & -cp_x + icp_y & E + mc^2 & 0 \\ -cp_x - icp_y & cp_z & 0 & E + mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_1 \\ U_2 \\ U_3 \\ U_4 \end{pmatrix} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} = 0 \quad (5.59) \\
& \begin{pmatrix} (E - mc^2)U_1 - cp_z U_3 - c(p_x - ip_y)U_4 \\ (E - mc^2)U_2 - c(p_x + ip_y)U_3 + cp_z U_4 \\ (E + mc^2)U_3 - cp_z U_1 - c(p_x - ip_y)U_2 \\ (E + mc^2)U_4 - c(p_x + ip_y)U_1 + cp_z U_2 \end{pmatrix} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} = 0
\end{aligned}$$

En otras palabras, se tienen cuatro ecuaciones:

$$(E - mc^2)U_1 - cp_z U_3 - c(p_x - ip_y)U_4 = 0 \quad (5.60a)$$

$$(E - mc^2)U_2 - c(p_x + ip_y)U_3 + cp_z U_4 = 0 \quad (5.60b)$$

$$(E + mc^2)U_3 - cp_z U_1 - c(p_x - ip_y)U_2 = 0 \quad (5.60c)$$

$$(E + mc^2)U_4 - c(p_x + ip_y)U_1 + cp_z U_2 = 0 \quad (5.60d)$$

Estas ecuaciones son homogéneas en las U y tienen solución si el determinante de los coeficientes es cero. Llamando \mathbf{M} a la matriz que aparece en (5.59), se debe cumplir:

$$\begin{aligned}
0 = \det \mathbf{M} &= \begin{vmatrix} E - mc^2 & 0 & -cp_z & -cp_x + icp_y \\ 0 & E - mc^2 & -cp_x - icp_y & cp_z \\ -cp_z & -cp_x + icp_y & E + mc^2 & 0 \\ -cp_x - icp_y & cp_z & 0 & E + mc^2 \end{vmatrix} \\
&= (E - mc^2)^2 (E + mc^2)^2 + (c^2 p_z^2)^2 - [(-cp_x + icp_y)(-cp_x - icp_y)]^2 \\
&\quad - c^2 p_z^2 (E + mc^2)(E - mc^2) - c^2 p_z^2 (E + mc^2)(E - mc^2)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= (E^2 - m^2 c^4)^2 + (c^2 p_z^2)^2 - [c^2 p_x^2 + c^2 p_y^2]^2 - 2c^2 p_z^2 (E^2 - m^2 c^4) \\
&= (E^2 - m^2 c^4)^2 + (c^2 p_z^2)^2 + [c^2 p_x^2 + c^2 p_y^2]^2 - 2[c^2 p_x^2 + c^2 p_y^2]^2 - 2c^2 p_z^2 (E^2 - m^2 c^4) \\
&= (E^2 - m^2 c^4)^2 + [c^2 p_z^2 + c^2 p_x^2 + c^2 p_y^2]^2 - 2(c^2 p_z^2)(c^2 p_x^2 + c^2 p_y^2) \\
&\quad - 2[c^2 p_x^2 + c^2 p_y^2]^2 - 2c^2 p_z^2 (E^2 - m^2 c^4) \\
&= (E^2 - m^2 c^4)^2 + [c^2 (p_z^2 + p_x^2 + p_y^2)]^2 - 2 \underbrace{[c^2 p_z^2 + c^2 p_x^2 + c^2 p_y^2]}_{E^2 - m^2 c^4} [c^2 p_x^2 + c^2 p_y^2] \\
&\quad - 2c^2 p_z^2 (E^2 - m^2 c^4) \\
&= (E^2 - m^2 c^4)^2 + [c^2 (\vec{p})^2]^2 - 2(c^2 p_x^2 + c^2 p_y^2)(E^2 - m^2 c^4) - 2c^2 p_z^2 (E^2 - m^2 c^4) \\
&= (E^2 - m^2 c^4)^2 + [c^2 (\vec{p})^2]^2 - 2[c^2 (\vec{p})^2] (E^2 - m^2 c^4) \\
&= (E^2 - m^2 c^4 - c^2 (\vec{p})^2)^2 = 0
\end{aligned}$$

Este determinante es $(E^2 - m^2 c^4 - c^2 \vec{p}^2)^2 = 0$, así que la relación relativista entre E y \vec{p} , $E^2 = c^2 \vec{p}^2 + m^2 c^4$ se satisface.

Las soluciones explícitas se obtienen para cualquier momento \vec{p} por escogencia de un signo para la energía, es decir

$$E_+ = +\sqrt{c^2 \vec{p}^2 + m^2 c^4}$$

y entonces hay dos soluciones linealmente independientes

$$\begin{array}{llll}
U_1 = 1 & U_2 = 0 & U_3 = \frac{cp_z}{E_+ + mc^2} & U_4 = \frac{c(p_x + ip_y)}{E_+ + mc^2} \\
U_1 = 0 & U_2 = 1 & U_3 = \frac{c(p_x - ip_y)}{E_+ + mc^2} & U_4 = -\frac{cp_z}{E_+ + mc^2}
\end{array}$$

Similarmente si se escoge la raíz cuadrada negativa

$$E_- = -\sqrt{c^2 \vec{p}^2 + m^2 c^4}$$

$$\begin{array}{llll}
U_1 = \frac{cp_z}{E_- - mc^2} & U_2 = \frac{c(p_x + ip_y)}{E_- - mc^2} & U_3 = 1 & U_4 = 0 \\
U_1 = \frac{c(p_x - ip_y)}{E_- - mc^2} & U_2 = -\frac{cp_z}{E_- - mc^2} & U_3 = 0 & U_4 = 1
\end{array}$$

y cada solución está normalizada en el sentido que $\psi^* \psi = 1$.

Para ver que las anteriores U efectivamente son soluciones, se reemplazan directamente en las ecuaciones (5.60). Por ejemplo, partiendo del término de la izquierda en (5.60a):

$$\begin{aligned}
 (E_+ - mc^2) 1 - cp_z \frac{cp_z}{E_+ + mc^2} \\
 -c \frac{(p_x - ip_y) c (p_x + ip_y)}{E_+ + mc^2} &= E_+ - mc^2 - \frac{c^2 p_z^2}{E_+ + mc^2} - \frac{c^2 (p_x^2 + p_y^2)}{E_+ + mc^2} \\
 &= \frac{E_+^2 - m^2 c^4 - c^2 (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{E_+ + mc^2} \\
 &= \frac{E_+^2 - (c^2 \vec{p}^2 + m^2 c^4)}{E_+ + mc^2} \\
 &= \frac{E_+^2 - E_+^2}{E_+ + mc^2} = 0
 \end{aligned}$$

Ahora, partiendo de (5.60b):

$$\begin{aligned}
 (E - mc^2) 1 - c(p_x + ip_y) \frac{c(p_x - ip_y)}{E_+ + mc^2} \\
 - \frac{cp_z cp_z}{E_+ + mc^2} &= (E - mc^2) - \frac{c^2 (p_x^2 + ip_y^2 + p_z^2)}{E_+ + mc^2} \\
 &= \frac{E_+ - (c^2 \vec{p}^2 + m^2 c^4)}{E_+ + mc^2} = 0
 \end{aligned}$$

De manera silmilar, partiendo de (5.60c):

$$\begin{aligned}
 (E_- + mc^2) 1 - cp_z \frac{cp_z}{E_- - mc^2} \\
 - \frac{c(p_x - ip_y) c (p_x + ip_y)}{E_- - mc^2} &= 0
 \end{aligned}$$

Finalmente, reemplazando en (5.60d):

$$\begin{aligned}
 (E_- + mc^2) 1 - c(p_x + ip_y) \frac{c(p_x - ip_y)}{E_- - mc^2} \\
 - cp_z \frac{cp_z}{E_- - mc^2} &= 0
 \end{aligned}$$

En conclusión, para $E_+ = \sqrt{c^2\vec{p}^2 + m^2c^4}$, se tienen las soluciones:

$$\psi(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} E_+ + mc^2 \\ 0 \\ cp_z \\ c(p_x + ip_y) \end{pmatrix} \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - E_+ t)}}{E_+ + mc^2} \quad (5.61)$$

$$\psi(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} 0 \\ E_+ + mc^2 \\ c(p_x - ip_y) \\ -cp_z \end{pmatrix} \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - E_+ t)}}{E_+ + mc^2} \quad (5.62)$$

Para $E_- = -\sqrt{c^2\vec{p}^2 + m^2c^4}$, se tienen las soluciones:

$$\psi(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} cp_z \\ c(p_x + ip_y) \\ E_- - mc^2 \\ 0 \end{pmatrix} \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - E_- t)}}{E_- - mc^2} \quad (5.63)$$

$$\psi(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} c(p_x - ip_y) \\ -cp_z \\ 0 \\ E_- - mc^2 \end{pmatrix} \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - E_- t)}}{E_- - mc^2} \quad (5.64)$$

5.2.1. Electrón relativista en campo electromagnético

Teniendo en cuenta que en presencia de un campo electromagnético

$$c\vec{p} \rightarrow c\vec{p} - e\vec{A}$$

y

$$E \rightarrow E - e\phi$$

entonces

$$\left[E - e\phi(\vec{r}, t) - \vec{\alpha} \cdot (c\vec{p} - e\vec{A}(\vec{r}, t)) - \beta mc^2 \right] \psi(\vec{r}, t) = 0 \quad (5.65)$$

Multiplicando a la izquierda por $E - e\phi + \vec{\alpha} \cdot (c\vec{p} - e\vec{A}) + \beta mc^2$ se tiene:

$$\left(\underbrace{(E - e\phi)^2}_{(1)} - \underbrace{\left[\vec{\alpha} \cdot (c\vec{p} - e\vec{A}) \right]^2}_{(2)} - m^2 c^4 - \underbrace{(E - e\phi) \vec{\alpha} \cdot (c\vec{p} - e\vec{A})}_{(3)} + \underbrace{\vec{\alpha} \cdot (c\vec{p} - e\vec{A})(E - e\phi)}_{(4)} \right) \psi = 0 \quad (5.66)$$

El segundo operador de (2) se puede reducir usando

$$(\vec{\alpha} \cdot \vec{B})(\vec{\alpha} \cdot \vec{C}) = \vec{B} \cdot \vec{C} + i\boldsymbol{\sigma}' \cdot (\vec{B} \times \vec{C}) \quad (5.67)$$

donde \vec{B} y \vec{C} conmutan con $\vec{\alpha}$ pero no necesariamente entre si, y se identifica $\vec{B} = \vec{C} = c\vec{p} - e\vec{A}$

$$(c\vec{p} - e\vec{A}) \times (c\vec{p} - e\vec{A}) = -ce(\vec{A} \times \vec{p} + \vec{p} \times \vec{A}) = ie\hbar c \vec{\nabla} \times \vec{A} = ie\hbar c \vec{B} \quad (5.68)$$

Reemplazando (5.68) en (5.67)

$$\begin{aligned} \left[\vec{\alpha} \cdot (c\vec{p} - e\vec{A}) \right]^2 &= (c\vec{p} - e\vec{A})^2 + i\boldsymbol{\sigma}' \cdot (ie\hbar c \vec{B}) \\ &= (c\vec{p} - e\vec{A})^2 - e\hbar c \boldsymbol{\sigma}' \cdot \vec{B} \end{aligned}$$

Los operadores (3) y (4) de (5.66) se pueden reescribir como

$$e\vec{\alpha} \cdot (E\vec{A} - \vec{A}E) + ce\vec{\alpha} \cdot (\phi\vec{p} - \vec{p}\phi) = ie\hbar \vec{\alpha} \cdot \frac{\partial A}{\partial t} + ie\hbar c \vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla} \phi = -ie\hbar c \vec{\alpha} \cdot \vec{E}$$

Luego (5.66) se convierte en:

$$\left[(E - e\phi)^2 - (c\vec{p} - e\vec{A})^2 - m^2 c^4 + e\hbar c \boldsymbol{\sigma}' \cdot \vec{B} - ie\hbar c \vec{\alpha} \cdot \vec{E} \right] \psi(\vec{r}, t) = 0 \quad (5.69)$$

Si se coloca $E = E' + mc^2$ en el límite no relativista y asumiendo E' y $e\phi$ pequeños en comparación a mc^2 y reemplazando $(E - e\phi)^2 - m^2 c^4 \approx 2mc^2(E' - e\phi)$ en (5.69)

$$\left[2mc^2(E' - e\phi) - c^2(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A})^2 + e\hbar c \boldsymbol{\sigma}' \cdot \vec{B} - ie\hbar c \vec{\alpha} \cdot \vec{E} \right] \psi(\vec{r}, t) = 0$$

$$E' \psi = \left[\frac{1}{2m} (\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A})^2 + e\phi - \frac{e\hbar}{2mc} \boldsymbol{\sigma}' \cdot \vec{B} + \frac{ie\hbar}{2mc} \vec{\alpha} \cdot \vec{E} \right] \psi \quad (5.70)$$

Apéndice A

Partícula en pozo cuadrado infinito

A.1. Pozo unidimensional

A continuación se resuelve la ecuación de valores propios (1.2) del operador \hat{H}^0 , para el caso de una partícula libre, de masa m , restringida a moverse a lo largo del eje x , en el intervalo $(0, a)$. En los puntos 0 y a existen barreras infinitas de potencial que no permiten que la partícula pueda moverse fuera de este intervalo. Por lo anterior, en el intervalo mencionado, el operador Hamiltoniano del sistema es $\hat{H}^0 = \hat{p}_x^2/2m$. Para este caso, la ecuación de valores propios en la representación de coordenadas es

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_n^{(0)}(x)}{dx^2} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}(x). \quad (\text{A.1})$$

La anterior ecuación diferencial se puede escribir de forma equivalente como

$$\frac{d^2\psi_n^{(0)}(x)}{dx^2} + k_n^2\psi_n^{(0)}(x) = 0, \quad (\text{A.2})$$

en donde se ha definido que

$$k_n^2 = \frac{2mE_n^{(0)}}{\hbar^2}. \quad (\text{A.3})$$

La solución mas general de (A.2) esta dada por

$$\psi_n^{(0)}(x) = A \sen k_n x + B \cos k_n x. \quad (\text{A.4})$$

Ya que el movimiento de la partícula libre está restringido al intervalo $(0, a)$, entonces la solución planteada debe satisfacer las condiciones de frontera $\psi_n^{(0)}(0) = \psi_n^{(0)}(a) = 0$. La condición de frontera, para el caso $x = 0$, implica que

$$\psi_n^{(0)}(0) = A \sen 0 + B \cos 0 = B = 0,$$

y así, la solución mas general de la ecuación (A.2) adquiere la forma

$$\psi_n^{(0)}(x) = A \sen k_n x. \quad (\text{A.5})$$

La condición de frontera, para el caso $x = a$, conduce a

$$\psi_n^{(0)}(a) = A \operatorname{sen} k_n a = 0,$$

por lo cual se concluye que para poder tener soluciones no nulas en el intervalo $(0, a)$, con $A \neq 0$ en (A.5), es indispensable que $\operatorname{sen} k_n a = 0$, lo cual es posible si se satisface que

$$k_n a = 0, \pm \pi, \pm 2\pi, \dots,$$

o equivalentemente, si se cumple que

$$k_n = \frac{n\pi}{a}, \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots,$$

resultado que, teniendo en cuenta (A.2), permite encontrar que los niveles de energía del sistema son

$$E_n^{(0)} = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{A.6})$$

Las funciones de onda, dadas por (A.5) con $n = 1, 2, 3, \dots$, para que tengan una adecuada interpretación probabilística deben satisfacer la condición de normalización

$$\int_0^a |\psi_n^{(0)}(x)|^2 dx = \int_0^a |A|^2 \operatorname{sen}^2(k_n x) dx = |A|^2 \frac{a}{2} = 1,$$

con lo cual, se encuentra que las funciones de onda de probabilidad, que describen los estados mecánico-cuánticos de la partícula en el pozo cuadrado infinito unidimensional, están dadas por

$$\psi_n^{(0)}(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi x}{a} \right); \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{A.7})$$

Apéndice B

El oscilador armónico cuántico libre

B.1. Oscilador unidimensional

La ecuación de valores propios del operador \hat{H}^0 para el oscilador armónico unidimensional libre, en la representación de coordenadas, es

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_n^{(0)}(x)}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \psi_n^{(0)}(x) = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}(x), \quad (\text{B.1})$$

ecuación diferencial que puede reescribirse como

$$-\frac{\hbar}{m\omega} \frac{d^2\psi_n^{(0)}(x)}{dx^2} + \frac{m\omega}{\hbar} x^2 \psi_n^{(0)}(x) = \frac{2E_n^{(0)}}{\hbar\omega} \psi_n^{(0)}(x). \quad (\text{B.2})$$

Introduciendo el cambio de variable $\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x$; $\xi^2 = \frac{m\omega}{\hbar} x^2$ y llamando $K_n = \frac{2E_n^{(0)}}{\hbar\omega}$, la anterior ecuación toma la siguiente forma

$$-\frac{d^2\psi_n^{(0)}}{d\xi^2} + \xi^2 \psi_n^{(0)} = K_n \psi_n^{(0)}, \quad (\text{B.3})$$

o equivalentemente

$$\frac{d^2\psi_n^{(0)}}{d\xi^2} = (\xi^2 - K_n) \psi_n^{(0)}. \quad (\text{B.4})$$

Para $\xi \rightarrow \infty$, el término ξ^2 domina sobre K_n y (B.4) se puede aproximar a

$$\frac{d^2\psi_n^{(0)}}{d\xi^2} \approx \xi^2 \psi_n^{(0)}, \quad (\text{B.5})$$

cuya solución es de la forma

$$\psi_n^{(0)}(\xi) \approx Ae^{-\frac{\xi^2}{2}} + Be^{\frac{\xi^2}{2}}. \quad (\text{B.6})$$

Teniendo en cuenta que para $\xi \rightarrow \infty$, $x \rightarrow \infty$, $\psi_n^{(0)}(\infty) \rightarrow 0$, es decir

$$\psi_n^{(0)}(\infty) \approx \frac{A}{e^\infty} + B e^\infty = 0, \quad (\text{B.7})$$

entonces en (B.6) se tiene que $B = 0$, y por lo tanto la solución físicamente aceptable tiene la forma

$$\psi_n^{(0)}(\xi) \sim e^{-\frac{\xi^2}{2}}. \quad (\text{B.8})$$

La solución de (B.4) debe dar cuenta del comportamiento para ξ pequeños, por lo cual se asume una solución general de la siguiente manera

$$\psi_n^{(0)}(\xi) = h_n(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}}, \quad (\text{B.9})$$

donde la función $h_n(\xi)$ da cuenta del comportamiento de (B.9) para ξ pequeños. Derivando (B.9), con respecto a ξ , se obtiene

$$\frac{d\psi_n^{(0)}}{d\xi} = \left(\frac{dh_n}{d\xi} - \xi h_n \right) e^{-\frac{\xi^2}{2}}, \quad (\text{B.10})$$

resultado que al derivarse nuevamente conduce a

$$\frac{d^2\psi_n^{(0)}}{d\xi^2} = \left(\frac{d^2h_n}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dh_n}{d\xi} + (\xi^2 - 1)h_n \right) e^{-\frac{\xi^2}{2}}. \quad (\text{B.11})$$

Reemplazando (B.9) y (B.11) en (B.4), la ecuación diferencial se convierte en

$$\frac{d^2h_n}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dh_n}{d\xi} + (K_n - 1)h_n = 0. \quad (\text{B.12})$$

Se propone una solución de (B.12) en términos de una serie de potencias en ξ , de la siguiente manera

$$h_n(\xi) = a_0 + a_1 \xi + a_2 \xi^2 + \dots = \sum_{j=0}^{\infty} a_j \xi^j. \quad (\text{B.13})$$

Derivando (B.13) término a término, respecto a ξ se tiene

$$\frac{dh_n}{d\xi} = a_1 + 2a_2 \xi + 3a_3 \xi^2 + \dots = \sum_{j=0}^{\infty} j a_j \xi^{j-1}, \quad (\text{B.14})$$

$$\frac{d^2h_n}{d\xi^2} = 2a_2 + 2 \cdot 3a_3 \xi + 3 \cdot 4a_4 \xi^2 + \dots = \sum_{j=0}^{\infty} (j+1)(j+2) a_{j+2} \xi^j, \quad (\text{B.15})$$

y reemplazando (B.13), (B.14) y (B.15) en (B.12) se encuentra que

$$\sum_{j=0}^{\infty} [(j+1)(j+2)a_{j+2} - 2ja_j + (K_n - 1)a_j] \xi^j = 0. \quad (\text{B.16})$$

De la unicidad de las expansiones en series de potencias, se puede concluir que en (B.16) los coeficientes de la serie deben ser cero

$$(j+1)(j+2)a_{j+2} - 2ja_j + (K_n - 1)a_j = 0, \quad (\text{B.17})$$

y así, se obtiene la siguiente formula de recurrencia

$$a_{j+2} = \frac{2j+1-K_n}{(j+1)(j+2)} a_j, \quad (\text{B.18})$$

la cual es completamente equivalente a la ecuación de valores propios (B.1). Desde el punto de vista operativo, la anterior formula permite que dado un a_0 , se puedan generar los coeficientes a_2, a_4, a_6, \dots y dado un a_1 se puedan generar los coeficientes a_3, a_5, a_7, \dots

Por conveniencia, los polinomios $h_n(\xi)$ se escriben de la siguiente manera

$$h_n(\xi) = h_{par}(\xi) + h_{impar}(\xi), \quad (\text{B.19})$$

donde

$$h_{par}(\xi) \equiv a_0 \xi + a_2 \xi^2 + a_4 \xi^4 + \dots, \quad (\text{B.20})$$

es la función par de ξ construida sobre a_0 y

$$h_{impar}(\xi) \equiv a_1 \xi + a_3 \xi^3 + a_5 \xi^5 + \dots, \quad (\text{B.21})$$

es la función impar de ξ construida sobre a_1 .

Por lo tanto, la ecuación (B.17) determina los $h_n(\xi)$ en términos de dos constantes arbitrarias (a_0 y a_1), como es de esperarse para una ecuación diferencial de segundo orden.

Sin embargo, no todas las soluciones obtenidas pueden ser normalizadas. Para j muy grande, la fórmula de recurrencia (B.18) se convierte en

$$a_{j+2} \approx \frac{2}{j} a_j, \quad (\text{B.22})$$

donde se puede plantear como solución aproximada

$$a_j \approx \frac{C}{(j/2)!} \quad (\text{B.23})$$

siendo C una constante. Lo anterior conduce, para ξ grande (donde las potencias mayores dominan), a que

$$h_n(\xi) \approx C \sum \frac{1}{(j/2)!} \xi^j \approx C \sum_k \frac{1}{k!} \xi^{2k} \approx C e^{\xi^2}, \quad (\text{B.24})$$

y entonces $\psi_n^{(0)}(\xi)$, a partir de (B.9), tendría la siguiente forma:

$$\psi_n^{(0)}(\xi) \approx C e^{\xi^2} e^{-\frac{\xi^2}{2}} \approx C e^{\frac{\xi^2}{2}}, \quad (\text{B.25})$$

solución en la que para $\xi \rightarrow \infty$, se tiene que $\psi_n^{(0)}(\xi) \rightarrow \infty$. Este comportamiento para la solución analítica planteada no es físicamente aceptable para una función de onda de probabilidad. Lo anterior implica que hay que modificar de alguna manera la solución hasta ahora obtenida. Para que las soluciones sean normalizables la serie de potencias se debe truncar en un valor j entero específico (que se denominará n), de tal forma que la fórmula de recurrencia conduzca a la restricción $a_{n+2} = 0$.

Para las soluciones físicamente aceptables, se debe cumplir que $K_n = 2n + 1$ y con lo anterior la fórmula de recurrencia es

$$a_{j+2} = -\frac{2(n-j)}{(j+1)(j+2)} a_j, \quad (\text{B.26})$$

y en consecuencia los valores propios de energía se relacionarán con los valores de n así

$$2n + 1 = \frac{2E_n^{(0)}}{\hbar\omega}, \quad (\text{B.27})$$

de donde se deduce que los valores propios de energía asociados a los estados cuánticos del oscilador armónico unidimensional son

$$E_n^{(0)} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad \text{para } n = 0, 1, 2, \dots, \quad (\text{B.28})$$

Si $n = 0$, hay solamente un término en la serie (se toma $a_1 = 0$ para eliminar h_{impar} y $j = 0$ en (B.26)), esto implica que $a_2 = 0$, por tanto

$$h_0(\xi) = a_0, \quad (\text{B.29})$$

y así, la función de onda del estado fundamental es

$$\psi_0^{(0)}(\xi) = a_0 e^{-\frac{\xi^2}{2}}. \quad (\text{B.30})$$

Para $n = 1$ se escoge $a_0 = 0$, y (B.26), con $j = 1$, conduce a $a_3 = 0$, por lo tanto

$$h_1(\xi) = a_1 \xi, \quad (\text{B.31})$$

siendo la función de onda para el primer estado excitado

$$\psi_1^{(0)}(\xi) = a_1 \xi e^{-\frac{\xi^2}{2}}. \quad (\text{B.32})$$

Para $n = 2$, se escoge $a_1 = a_3 = 0$. Tomando $j = 0$, $a_2 = -2a_0$, y con $j = 2$, $a_4 = 0$. Por lo cual

$$h_2(\xi) = (1 - 2\xi^2) \quad (\text{B.33})$$

y de esta manera, la función de onda del segundo estado excitado es

$$\psi_2^{(0)}(\xi) = a_0(1 - 2\xi^2)e^{-\frac{\xi^2}{2}}. \quad (\text{B.34})$$

En general $h_n(\xi)$ son los polinomios de Hermite de grado n en ξ , denotados por $H_n(\xi)$. Si n es entero par, la serie tiene solamente potencias pares. Si n es impar, la serie tiene potencias impares. El factor multiplicativo se escoge de tal forma que el coeficiente de la potencia más alta de ξ sea 2^n .

Como consecuencia de todo lo anterior, la solución de la ecuación (B.1) para el oscilador armónico unidimensional libre, conduce a que los niveles de energía están dados por (B.28) y los estados cuánticos correspondientes están representados por las funciones de onda (Figura B.1):

$$\psi_n^{(0)}(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}}; \quad \text{con } \xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x, \quad (\text{B.35})$$

donde $H_n(\xi)$ son los polinomios de Hermite. Para los primeros valores de n , ellos son

$$H_0 = 1$$

$$H_1 = 2\xi$$

$$H_2 = 4\xi^2 - 2$$

$$H_3 = 8\xi^3 - 12\xi$$

$$H_4 = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12$$

B.2. Operadores de creación y destrucción

Con el fin de estudiar las correcciones de segundo orden a la energía del estado fundamental y la corrección de primer orden al estado fundamental, la perturbación anarmónica $\hat{H}' = \gamma_1 \hat{x}^3 + \gamma_2 \hat{x}^4$ puede reescribirse convenientemente expresando los operadores \hat{x}^3 y \hat{x}^4 en términos de los operadores de creación y destrucción. Para comenzar, se definen los operadores \hat{P} y \hat{X} como

$$\hat{P} \equiv \sqrt{\frac{1}{m\omega\hbar}} \hat{p}_x, \quad (\text{B.36})$$

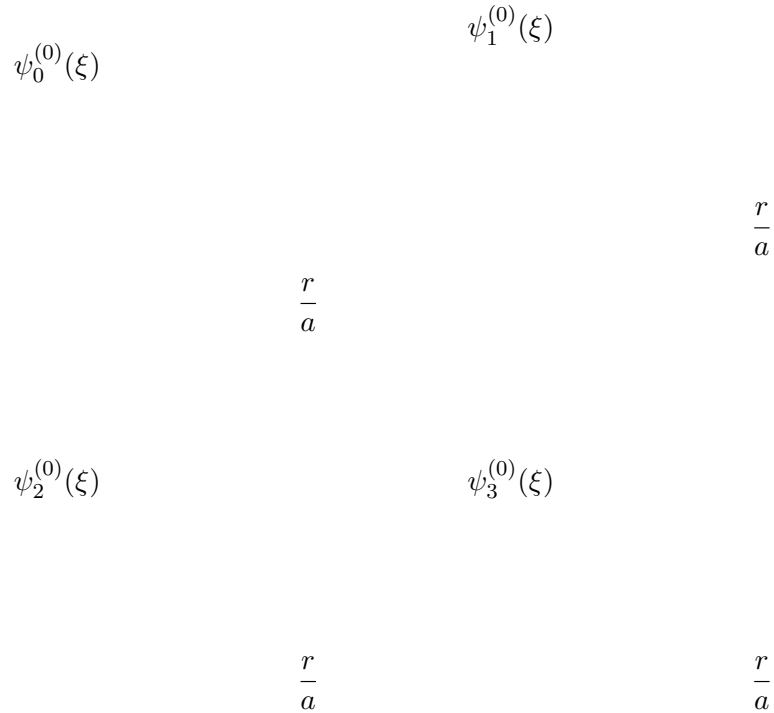


FIGURA B.1. Gráfica de algunas funciones propias del oscilador armónico.

$$\hat{X} \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x}. \quad (\text{B.37})$$

Los operadores de momento (\hat{p}_x) y posición (\hat{x}) del sistema, en términos de estos nuevos operadores, quedan expresados como

$$\begin{aligned} \hat{p}_x &= \sqrt{m\omega\hbar} \hat{P}, \\ \hat{x} &= \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \hat{X}, \end{aligned} \quad (\text{B.38})$$

de manera que el operador \hat{H}^0 del sistema libre, queda escrito como

$$\begin{aligned} \hat{H}^0 &= \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \hat{x}^2 \\ &= \frac{\omega\hbar}{2} (\hat{P}^2 + \hat{X}^2). \end{aligned} \quad (\text{B.39})$$

Ahora se definen los operadores de creación (\hat{a}^\dagger) y de destrucción (\hat{a})

$$\hat{a}^\dagger \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{X} - i\hat{P}), \quad (\text{B.40})$$

$$\hat{a} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{X} + i\hat{P}). \quad (\text{B.41})$$

Sumando y restando (B.40) con (B.41), se obtiene respectivamente

$$\hat{a}^\dagger + \hat{a} = \frac{2}{\sqrt{2}} \hat{X},$$

$$\hat{a} - \hat{a}^\dagger = i \frac{2}{\sqrt{2}} \hat{P},$$

de donde es posible escribir los operadores \hat{X} y \hat{P} en términos de los operadores creación y destrucción

$$\hat{X} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{a}^\dagger + \hat{a}),$$

$$i\hat{P} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{a} - \hat{a}^\dagger),$$

y por lo tanto, se pueden expresar los operadores \hat{x} , \hat{x}^2 , \hat{x}^3 y \hat{x}^4 , en términos de \hat{a}^\dagger y \hat{a} , así

$$\begin{aligned} \hat{x} &= \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \hat{X} \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger), \end{aligned} \quad (\text{B.42})$$

$$\begin{aligned} \hat{x}^2 &= \hat{x}\hat{x} \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega} (\hat{a}\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger), \end{aligned} \quad (\text{B.43})$$

$$\begin{aligned} \hat{x}^3 &= \hat{x}\hat{x}^2 \\ &= \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{3/2} [\hat{a}\hat{a}\hat{a} + \hat{a}\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger + \hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger\hat{a}], \end{aligned} \quad (\text{B.44})$$

$$\begin{aligned} \hat{x}^4 &= \hat{x}\hat{x}^3 \\ &= \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^2 [(\hat{a})^4 + (\hat{a})^3\hat{a}^\dagger + (\hat{a})^2(\hat{a}^\dagger)^2 + \hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}(\hat{a}^\dagger)^3 + (\hat{a})^2\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^\dagger(\hat{a})^2 + \hat{a}(\hat{a}^\dagger)^2\hat{a} \\ &\quad + \hat{a}^\dagger(\hat{a})^3 + \hat{a}^\dagger(\hat{a})^2\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a}(\hat{a}^\dagger)^2 + (\hat{a}^\dagger)^4 + (\hat{a}^\dagger)^2\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a} + (\hat{a}^\dagger)^2(\hat{a})^2 + (\hat{a}^\dagger)^3\hat{a}]. \end{aligned} \quad (\text{B.45})$$

Para expresar \widehat{H}^0 en términos de los operadores de creación y destrucción, hay que escribir \widehat{X}^2 y \widehat{P}^2 en función de estos operadores

$$\begin{aligned}\widehat{X}^2 &= \widehat{X}\widehat{X} \\ &= \frac{1}{2} (\widehat{a}\widehat{a} + \widehat{a}\widehat{a}^\dagger + \widehat{a}^\dagger\widehat{a} + \widehat{a}^\dagger\widehat{a}^\dagger), \\ \widehat{P}^2 &= (-i\widehat{P})(i\widehat{P}) \\ &= -\frac{1}{2} (\widehat{a}\widehat{a} + \widehat{a}\widehat{a}^\dagger + \widehat{a}^\dagger\widehat{a} + \widehat{a}^\dagger\widehat{a}^\dagger),\end{aligned}$$

sumando las dos anteriores expresiones se obtiene

$$\widehat{P}^2 + \widehat{X}^2 = \widehat{a}\widehat{a}^\dagger + \widehat{a}^\dagger\widehat{a},$$

y reemplazando éste último resultado en (B.39), es posible escribir que

$$\widehat{H}^0 = \frac{\omega\hbar}{2} (\widehat{a}\widehat{a}^\dagger + \widehat{a}^\dagger\widehat{a}). \quad (\text{B.46})$$

Las ecuaciones de valores propios de los operadores destrucción y creación son

$$\widehat{a}|\psi_n^{(0)}\rangle = \sqrt{n}|\psi_{n-1}^{(0)}\rangle, \quad (\text{B.47})$$

$$\widehat{a}^\dagger|\psi_n^{(0)}\rangle = \sqrt{n+1}|\psi_{n+1}^{(0)}\rangle. \quad (\text{B.48})$$

La aplicación sucesiva del operador creación sobre el estado fundamental, permite obtener todos los estados mecánico-cuánticos posibles del sistema, de la siguiente manera:

$$|\psi_n^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\widehat{a}^\dagger)^n |\psi_0^{(0)}\rangle. \quad (\text{B.49})$$

Se observa que el operador de destrucción aplicado sobre el estado base, no puede disminuir al estado, por lo tanto $\widehat{a}|\psi_0^{(0)}\rangle = 0$. Reemplazando las ecuaciones (B.47) y (B.48) en la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned}\widehat{H}^0|\psi_n^{(0)}\rangle &= \frac{\omega\hbar}{2} (\widehat{a}\widehat{a}^\dagger + \widehat{a}^\dagger\widehat{a}) |\psi_n^{(0)}\rangle \\ &= \frac{\omega\hbar}{2} (\widehat{a}\sqrt{n+1}|\psi_{n+1}^{(0)}\rangle + \widehat{a}^\dagger\sqrt{n}|\psi_{n-1}^{(0)}\rangle) \\ &= \frac{\omega\hbar}{2} (\sqrt{n+1}\sqrt{n+1}|\psi_n^{(0)}\rangle + \sqrt{n}\sqrt{n-1+1}|\psi_n^{(0)}\rangle) \\ &= \frac{\omega\hbar}{2} ((n+1)|\psi_n^{(0)}\rangle + n|\psi_n^{(0)}\rangle) \\ &= \omega\hbar (n + \frac{1}{2}) |\psi_n^{(0)}\rangle \\ &= E_n |\psi_n^{(0)}\rangle,\end{aligned}$$

en coherencia con los valores propios del oscilador armónico unidimensional, previamente obtenidos.

La relación de conmutación entre los operadores \hat{a} y \hat{a}^\dagger es

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{1}, \quad (\text{B.50})$$

de donde se obtiene que

$$\hat{a}\hat{a}^\dagger = \hat{1} + \hat{a}^\dagger\hat{a}. \quad (\text{B.51})$$

Reemplazando este resultado en \hat{H}^0 , dado por (B.46), se obtiene

$$\begin{aligned} \hat{H}^0 &= \frac{\omega\hbar}{2} (\hat{1} + \hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}) \\ &= \omega\hbar (\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}), \end{aligned} \quad (\text{B.52})$$

resultado con el cual es posible concluir que

$$\begin{aligned} \hat{H}^0|\psi_n^{(0)}\rangle &= \omega\hbar (\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}) |\psi_n^{(0)}\rangle \\ &= \omega\hbar (n + \frac{1}{2}) |\psi_n^{(0)}\rangle, \end{aligned} \quad (\text{B.53})$$

y así es posible definir el *operador número*, como

$$\hat{N} = \hat{a}^\dagger\hat{a}, \quad (\text{B.54})$$

operador que satisface la siguiente ecuación de valores propios

$$\hat{N}|\psi_n^{(0)}\rangle = n|\psi_n^{(0)}\rangle, \quad (\text{B.55})$$

justificandose de ésta forma el nombre del operador \hat{N} .

Apéndice C

Átomo hidrogenoide

C.1. Paridad de las funciones de onda

El operador hamiltoniano \hat{H}^0 de un átomo hidrogenoide libre, que tiene Z protones en el núcleo, está dado por:

$$\hat{H}^0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} - k \frac{Ze^2}{r}, \quad (\text{C.1})$$

donde $k = 1/4\pi\epsilon_0$. La ecuación de valores propios de \hat{H}^0 es:

$$\hat{H}^0 |nlm\rangle = E_n^{(0)} |nlm\rangle. \quad (\text{C.2})$$

En el curso de Mecánica Cuántica I se resolvió en detalle esta ecuación, obteniéndose que los niveles de energía de Bohr para este sistema son:

$$E_n^{(0)} = \frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \cdot \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, \dots \quad (\text{C.3})$$

y los estados cuánticos quedan representados por las funciones de onda:

$$\psi_{nlm}^{(0)}(r, \theta, \phi) = \langle \mathbf{r} | nlm \rangle = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (\text{C.4})$$

donde los números cuánticos principal (n), momento angular (l) y proyección del momento angular (m) en la dirección del eje z , toman los valores:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, \dots \\ l &= 0, 1, 2, \dots, (n-1) \\ -l &\leq m \leq l \end{aligned}$$

La función radial ($R_{nl}(r)$) en (C.4) tiene la forma:

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\left(\frac{2}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} e^{-\frac{r}{na}} \left(\frac{2r}{na}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na}\right) \quad (\text{C.5})$$

siendo $a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{mZe^2}$. En particular para $Z = 1$, se tiene que el radio de Bohr está dado por $a_H = 0,529 \times 10^{-10}$ m.

La función $L_{q+p}^p(x)$ representa a los *polinomios asociados de Laguerre*, dados por:

$$L_{q+p}^p(x) = (-1)^p \frac{d^p L_q(x)}{dx^p} \quad (\text{C.6})$$

donde $L_q(x)$ en (C.5) denota a los polinomios de Laguerre, definidos como:

$$L_q(x) = e^x \frac{d^q}{dx^q} (e^{-x} x^q) \quad (\text{C.7})$$

Algunos de estos polinomios se muestran explícitamente en el Cuadro C.1.

Polinomio de Laguerre	Polinomio asociado
$L_0 = 1$	$L_0^0 = 1$; $L_0^1 = 1$
$L_1 = -x + 1$	$L_1^0 = -x + 1$; $L_1^1 = -2x + 4$
$L_2 = x^2 - 4x + 2$	$L_2^1 = 3x^2 - 18x + 18$
$L_3 = x^3 + 9x^2 - 18x + 6$	
$L_4 = x^4 - 16x^3 + 72x^2 - 96x + 24$	

CUADRO C.1. Algunos polinomios de Laguerre y asociados de Laguerre.

Las funciones angulares en (C.4) son los armónicos esféricos ($Y_{lm}(\theta, \phi)$) definidos como:

$$Y_{lm}(\theta, \phi) \equiv \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\phi), \quad (\text{C.8})$$

donde la función angular $\Theta_{lm}(\theta)$ está dada por:

$$\Theta_{lm}(\theta) = C_{lm} P_l^m(\cos \theta) \quad (\text{C.9})$$

de tal forma que las funciones $P_l^m(\cos \theta)$ representan a los polinomios asociados de Legendre, con las constantes de normalización C_{lm} tomando los valores:

$$C_{lm} = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}}$$

y la función angular $\Phi_m(\phi)$ se escribe como:

$$\Phi_m(\phi) = \epsilon e^{im\phi} \quad (\text{C.10})$$

donde la constante de normalización ϵ toma los valores

$$\epsilon = \begin{cases} (-1)^m; & \text{para } m \geq 0 \\ 1; & \text{para } m < 0. \end{cases} \quad (\text{C.11})$$

Algunos polinomios asociados de Legendre son:

$$P_1^1 = \text{sen } \theta,$$

$$P_1^0 = \text{cos } \theta,$$

$$P_2^2 = 3 \text{sen}^2 \theta,$$

$$P_2^1 = 3 \text{sen } \theta \text{cos } \theta,$$

$$P_2^0 = \frac{1}{2}(3 \text{cos}^2 \theta - 1),$$

mientras que algunos armónicos esféricos son:

$$Y_0^0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}},$$

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \text{cos } \theta,$$

$$Y_1^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \text{sen } \theta e^{\pm i\phi}.$$

Como se puede observar cuando se calculan correcciones de primer orden a los niveles de en-

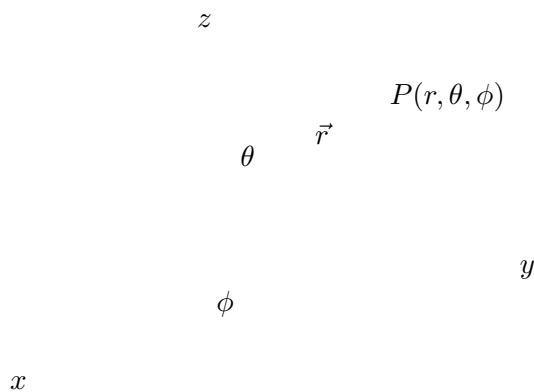


FIGURA C.1. Coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) .

ergía de Bohr, resulta útil estudiar la paridad de las funciones de onda del átomo hidrogenoide. Para hacer esto se usan coordenadas esféricas, tal como se representa en la Figura C.1. La paridad de estas funciones se determina considerando el cambio en las coordenadas r, θ, ϕ , al invertir el signo de x, y, z . Es decir, se hace la *transformación inversión de coordenadas cartesianas*:

$$P = (x, y, z) \longrightarrow P' = (x', y', z') = (-x, -y, -z) \quad (\text{C.12})$$

o equivalentemente:

$$x \mapsto x' = -x,$$

$$y \mapsto y' = -y,$$

$$z \mapsto z' = -z.$$

El efecto de esta transformación sobre las coordenadas r, θ, ϕ se determina de la siguiente

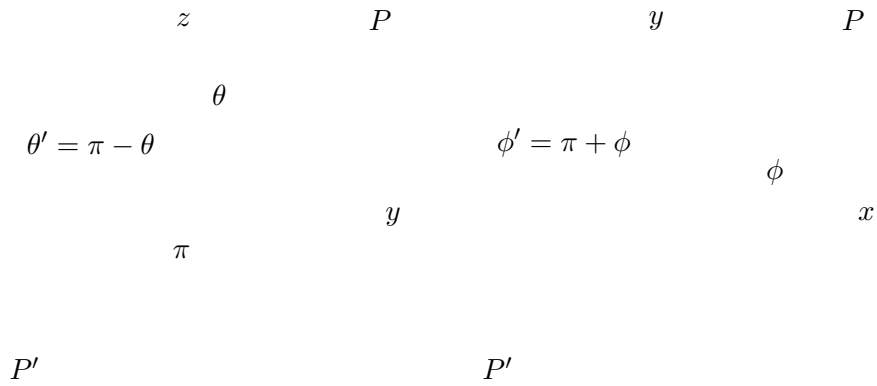


FIGURA C.2. Cambio en las coordenadas θ y ϕ al invertir las coordenadas cartesianas.

manera. Primero se tiene en cuenta que el punto $P' = (-x, -y, -z)$ queda representado por las coordenadas r', θ', ϕ' . Al hacer la inversión de coordenadas cartesianas, claramente se observa que $r = r'$. El cambio en las coordenadas angulares θ' y ϕ' , se puede determinar con ayuda de la figura C.2, en donde se han proyectado los puntos P y P' sobre el plano yz , para el ángulo θ' , y sobre xy para ϕ' . Entonces, con la inversión, las ecuaciones de transformación de las coordenadas esféricas están dadas por:

$$r \mapsto r' = r, \quad (\text{C.13})$$

$$\theta \mapsto \theta' = \pi - \theta, \quad (\text{C.14})$$

$$\phi \mapsto \phi' = \pi + \phi. \quad (\text{C.15})$$

El objetivo a continuación es establecer cual es el efecto de la transformación de las coordenadas esféricas sobre la función de onda $\psi_{nlm}^{(0)}(r, \theta, \phi)$. Para esto, inicialmente se determina el efecto sobre la función radial. Esta función tiene una forma específica de acuerdo a los valores que tomen los números cuánticos n y l , por ejemplo:

$$R_{10} = 2a^{-3/2}e^{-\frac{r}{a}},$$

$$R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2}}a^{-3/2}\left(1 - \frac{r}{2a}\right)e^{-\frac{r}{2a}},$$

$$R_{21} = \frac{1}{\sqrt{2a}}a^{-3/2}\frac{r}{a}e^{-\frac{r}{2a}},$$

$$\begin{aligned}
R_{30} &= \frac{2}{\sqrt{27}} a^{-3/2} \left(1 - \frac{2r}{3a} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a} \right)^2 \right) e^{-\frac{r}{3a}}, \\
R_{31} &= \frac{8}{27\sqrt{8}} a^{-3/2} \left(1 - \frac{1}{6} \frac{r}{a} \right) \left(\frac{r}{a} \right) e^{-\frac{r}{3a}}, \\
R_{32} &= \frac{4}{84\sqrt{30}} a^{-3/2} \left(\frac{r}{a} \right)^2 e^{-\frac{r}{3a}}.
\end{aligned}$$

Estas funciones radiales son graficadas en la Figura C.3. Como se observa, estas funciones solamente dependen de r y son funciones pares respecto a la transformación, al cumplirse que $r = r'$.

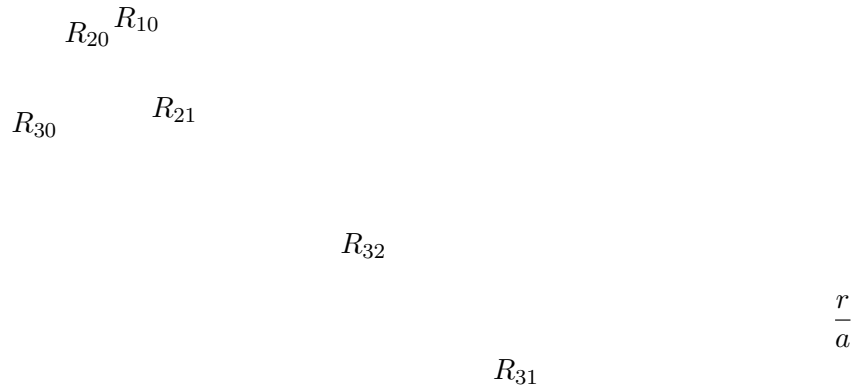


FIGURA C.3. Gráficas de la función $R_{nl}(r)$.

A continuación se determina el efecto de la transformación sobre los armónicos esféricos. Para esto primero se determina el efecto sobre la función $\Theta_{lm}(\theta)$. Al realizar el cambio de variable $\mu = \cos \theta$, los polinomios asociados de Legendre se escriben como:

$$P_l^m(\cos \theta) = P_l^m(\mu) = (1 - \mu^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|} P_l(\mu)}{d\mu}, \quad (\text{C.16})$$

donde $P_l(\mu) = P_l(\cos \theta)$ son los polinomios de Legendre, dados por:

$$P_l(\mu) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (\mu^2 - 1)^l. \quad (\text{C.17})$$

Los polinomios de Legendre, para los primeros valores de l , son:

$$\begin{aligned} P_0 &= 1, \\ P_1 &= \mu, \\ P_2 &= \frac{1}{2} (3\mu^2 - 1), \\ P_3 &= \frac{1}{2} (5\mu^2 - 3\mu). \end{aligned}$$

Dada la transformación (C.14), se tiene que:

$$\mu = \cos \theta \longmapsto \mu' = \cos(\pi - \theta) = -\cos \theta = -\mu \quad (\text{C.18})$$

de manera que la paridad de los polinomios de Legendre depende de l debido a que:

$$P_l(-\mu) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l (\mu^2 - 1)^l}{d(-\mu)} \quad (\text{C.19})$$

Teniendo en cuenta que:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d(-\mu)} &= -\frac{d}{d\mu}, \\ \frac{d^2}{d(-\mu)^2} &= \frac{d}{d(-\mu)} \left(\frac{d}{d(-\mu)} \right) = \frac{d}{d(-\mu)} \left(-\frac{d}{d\mu} \right) = \frac{d^2}{d\mu^2}, \\ &\vdots \qquad \qquad \qquad \vdots \end{aligned} \quad (\text{C.20})$$

entonces la expresión (C.19) queda escrita como:

$$P_l(-\mu) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \frac{d^l (\mu^2 - 1)^l}{d(-\mu)} = (-1)^l P_l(\mu) \quad (\text{C.21})$$

Por lo anterior los polinomios asociados de Legendre tienen la forma:

$$P_l^m(-\mu) = (\mu^2 - 1)^{|m|/2} \frac{d^{|m|} P_l(-\mu)}{d(-\mu)} = (\mu^2 - 1)^{|m|/2} (-1)^l \frac{d^{|m|} P_l(\mu)}{d(-\mu)}. \quad (\text{C.22})$$

Si se reemplaza (C.20) en (C.22) se obtiene que:

$$\begin{aligned} P_l^m(-\mu) &= (\mu^2 - 1)^{|m|/2} (-1)^l (-1)^{|m|} \frac{d^{|m|} P_l(\mu)}{d(\mu)} \\ &= (\mu^2 - 1)^{|m|/2} (-1)^{l+|m|} \frac{d^{|m|} P_l(\mu)}{d(\mu)} \end{aligned}$$

es decir:

$$P_l^m(-\mu) = (-1)^{l+|m|} P_l^m(\mu), \quad (\text{C.23})$$

con lo cual la inversión de coordenadas se manifiesta sobre los polinomios asociados de Legendre $P_l^m(\cos \theta)$ a través de un factor multiplicativo $(-1)^{l+|m|}$ y de esta forma el valor de $l+|m|$ determina la paridad de estos polinomios.

Ahora, se determina el efecto de la inversión espacial sobre las funciones $\Phi_m(\phi)$. Para esto se tiene en cuenta que:

$$\begin{aligned} \Phi_m(\phi) &= \Phi_m(\phi') \\ &= \Phi(\pi + \phi) \\ &= \epsilon [\cos(m(\pi + \phi)) + i \operatorname{sen}(m(\pi + \phi))] \\ &= \epsilon [\cos m\pi \cos \phi + i \cos m\pi \operatorname{sen} \phi] \\ &= \cos m\pi \Phi_m(\phi) \\ &= (-1)^m \Phi_m(\phi) \end{aligned}$$

es decir:

$$\Phi_m(\phi') = \begin{cases} \Phi_m(\phi) & \text{si } m \text{ es par} \\ -\Phi_m(\phi) & \text{si } m \text{ es impar,} \end{cases} \quad (\text{C.24})$$

con lo cual la paridad de las funciones $\Phi_m(\phi)$ depende del número cuántico m .

Finalmente, el efecto de la inversión espacial sobre los armónicos esféricos, se manifiesta a través de la paridad de las funciones $\Theta_{lm}(\theta)$ y $\Phi_m(\phi)$. La paridad de los $Y_{lm}(\theta, \phi)$ está dada por:

$$\begin{aligned} \text{Paridad de } Y_{lm}(\theta, \phi) &= (\text{Paridad de } \Theta_{lm}(\theta)) \cdot (\text{Paridad de } \Phi_m(\phi)) \\ &= (-1)^{l+|m|} (-1)^m = (-1)^l (-1)^{|m|} (-1)^m. \end{aligned} \quad (\text{C.25})$$

Si se tiene en cuenta que:

$$(-1)^{-m} = \frac{1}{(-1)^{-m}} = (-1)^m,$$

entonces se cumple que:

$$(-1)^{-m} = (-1)^{|m|}$$

y por lo tanto la paridad de los $Y_{lm}(\theta, \phi)$ queda determinada por:

$$\text{Paridad de } Y_{lm}(\theta, \phi) = (-1)^l (-1)^m (-1)^{-m} = (-1)^l, \quad (\text{C.26})$$

es decir la paridad de los armónicos esféricos depende de si l es par o impar. Finalmente el efecto de la inversion espacial sobre las funciones de onda se manifiesta a través de su paridad, es decir:

$$\begin{aligned} \text{Paridad de } \psi_{nlm}^{(0)}(r, \theta, \phi) &= (\text{Paridad de } R_{nl}(r)) \cdot (\text{Paridad de } Y_{lm}(\theta, \phi)) \\ &= (1)(-1)^l = (-1)^l. \end{aligned} \quad (\text{C.27})$$

Como conclusión, *las funciones de onda del átomo de hidrógeno son pares si l es par e impares si l es impar.*

C.2. Elementos de matriz $\langle n'l'm' | \hat{z} | nlm \rangle$ y números m y l

Con el fin de facilitar la evaluación de la matriz de perturbación, para el caso del efecto Stark, inicialmente se establece una relación entre los elementos de matriz $\langle n'l'm' | \hat{z} | nlm \rangle$ y el número cuántico m . Para realizar lo anterior es necesario tener en cuenta que el operador momento angular $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$, tiene como componentes cartesianas a los operadores:

$$\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \quad (\text{C.28})$$

$$\hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z, \quad (\text{C.29})$$

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x, \quad (\text{C.30})$$

los cuales en representación de coordenadas se escriben como:

$$\hat{\mathcal{L}}_x = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad (\text{C.31})$$

$$\hat{\mathcal{L}}_y = \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad (\text{C.32})$$

$$\hat{\mathcal{L}}_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \quad (\text{C.33})$$

A partir de los anteriores operadores se puede escribir el cuadrado del operador momento angular como:

$$\hat{\mathcal{L}}^2 = \hat{\mathcal{L}}_x^2 + \hat{\mathcal{L}}_y^2 + \hat{\mathcal{L}}_z^2 \quad (\text{C.34})$$

En particular el operador momento angular en la dirección del eje z satisface una ecuación de valores propios de la forma $\hat{L}_z |nlm\rangle = i\hbar m |nlm\rangle$, y una relación de conmutación de la forma:

$$[\hat{L}_z, \hat{z}] = \hat{0} \quad (\text{C.35})$$

de modo que se cumple que

$$\langle n'l'm' | [\hat{L}_z, \hat{z}] | nlm \rangle = 0 \quad (\text{C.36})$$

La anterior ecuación implica que:

$$\langle n'l'm' | \hat{L}_z \hat{z} | nlm \rangle - \langle n'l'm' | \hat{z} \hat{L}_z | nlm \rangle = 0, \quad (\text{C.37})$$

donde al tener en cuenta la ecuación de valores propios se obtiene:

$$m' \hbar \langle n'l'm' | \hat{z} | nlm \rangle - m \hbar \langle n'l'm' | \hat{z} | nlm \rangle = 0, \quad (\text{C.38})$$

o lo que es lo mismo:

$$(m' - m) \hbar \langle n'l'm' | \hat{z} | nlm \rangle = 0. \quad (\text{C.39})$$

El último resultado implica que:

$$\langle n'l'm' | \hat{z} | nlm \rangle \begin{cases} \neq 0 & \text{si } m' = m, \\ = 0 & \text{si } m' \neq m. \end{cases} \quad (\text{C.40})$$

A continuación se establece un criterio para evaluar los elementos matriciales $\langle n'l'm' | \hat{z} | nlm \rangle$ con respecto a la paridad de las funciones de onda, las cuales quedan determinadas por la paridad de los números cuánticos l y l' . Para esto, primero hay que tener en cuenta que los elementos matriciales son integrales de la forma:

$$\langle n'l'm' | \hat{z} | nlm \rangle = \int \psi_{n'l'm'} z \psi_{nlm} d\mathbf{r} \quad (\text{C.41})$$

Se observa que si los números l y l' son ambos pares o impares, se cumple que:

$$\langle n'l'm' | \hat{z} | nlm \rangle = \int \underbrace{\psi_{n'l'm'} \psi_{nlm}}_{\text{par}} z d\mathbf{r}, \quad (\text{C.42})$$

y en consecuencia, para este caso, el integrando es impar, y por consiguiente:

$$\langle n'l'm' | \hat{H}' | nlm \rangle = 0. \quad (\text{C.43})$$

Apéndice D

Perturbaciones de la estructura fina

D.1. Perturbación en la interacción espín-orbita

Supóngase una carga q describiendo una trayectoria circular de radio r . Si esta carga tiene una masa m , entonces existe un momento angular orbital $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \vec{r} \times m\vec{v}$; \vec{v} es perpendicular a \vec{p} por lo tanto $L = mrv$. También existe una densidad lineal de carga (λ) asociada con la carga q en movimiento dada por:

$$\lambda = \frac{q}{\ell} = \frac{q}{2\pi r} \quad (\text{D.1})$$

La carga se puede ver como una corriente I que genera un campo magnético y a la cual se le puede asociar un momento de dipolo magnético $\vec{\mu}$. Dada la simetría del sistema, este momento es $\vec{\mu} = I\vec{A}$, de modo que $\mu = IA$, donde $A = \pi r^2$. Dado que la corriente se puede escribir como $I = \lambda v = \frac{q}{2\pi r}v$, por lo tanto el momento dipolar magnético se puede escribir como:

$$\mu = \frac{q}{2\pi r}v\pi r^2 = \frac{qvr}{2} = \frac{qmr v}{2m} = \frac{qL}{2m}.$$

o en forma vectorial, como:

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2m}\vec{L}. \quad (\text{D.2})$$

Por lo anterior, el momento de dipolo magnético orbital del electrón es:

$$\vec{\mu}_{Le} = g_L \frac{-e\vec{L}_e}{2m_e} = -\frac{e\vec{L}_e}{2m_e}, \quad (\text{D.3})$$

siendo para este caso $g_L = 1$, el llamado Factor de Lande. A la cantidad

$$\mu_{Le} = \frac{e\hbar}{2m_e}, \quad (\text{D.4})$$

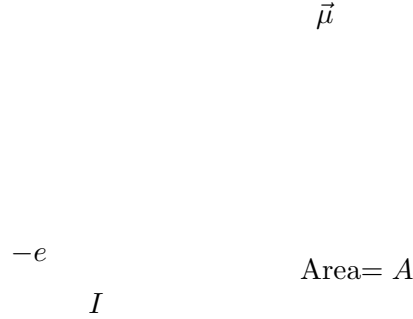


FIGURA D.1. Órbita del electrón alrededor del núcleo.

se le conoce como el *magnetón de Bohr*, y su valor es $\mu_{Le} = 5,7883811749(43) \times 10^{-11} \frac{MeV}{Tesla}$. Si en vez del electrón se tiene al núcleo del átomo de hidrógeno (el protón) describiendo la trayectoria circular, el *magnetón nuclear*, es:

$$\mu_{Lp} = \frac{e\hbar}{2m_p}, \quad (D.5)$$

tomando el valor $\mu_{Lp} = 3,152451238(24) \times 10^{-14} \frac{MeV}{Tesla} \sim 10^{-3} \mu_{Le}$. Por otro lado, si en la expresión (D.2) se reemplaza al momento angular orbital \vec{L} por el momento angular de espín \vec{S}_e , entonces el momento dipolar magnético de espín del electrón está dado por:

$$\vec{\mu}_{S_e} = g_s \frac{-e}{2m_e} \vec{S}_e, \quad (D.6)$$

siendo $g_s = 2$ para este caso. De esta manera, el momento dipolar magnético anómalo del electrón es:

$$\mu_{S_e} = \frac{e\hbar}{2m_e}. \quad (D.7)$$

A continuación se calcula el campo magnético producido por el protón visto desde el sistema en reposo del electrón. Desde este punto de vista, el núcleo está orbitando como se ilustra en la figura D.2.

Esta carga orbitando es una espira de corriente I . El período de la órbita es $T = \frac{Ze}{I}$ (clásicamente). Por la Ley de Biot-Savart el campo magnético producido por esta espira es proporcional a I :

$$\vec{B} = \frac{\mu_0}{2} \frac{I}{r} = \frac{\mu_0}{2r} \frac{Ze}{T} \quad (D.8)$$

En el sistema de reposo del núcleo $L_e = mvr$. Pero la velocidad es $v = \frac{2\pi r}{T}$, entonces:

$$L_e = mr \frac{2\pi r}{T} = \frac{2\pi r^2 m_e}{T}$$

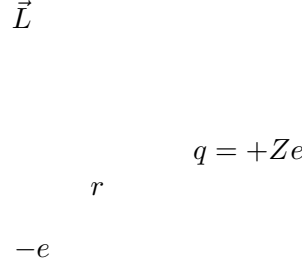


FIGURA D.2. Órbita del núcleo, vista desde el sistema en reposo del electrón.

Entonces:

$$\frac{1}{T} = \frac{L_e}{2\pi r^2 m_e} \quad (\text{D.9})$$

$$\text{en MKS} \quad \mu_0 = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \quad (\text{D.10})$$

reemplazando (D.9) y (D.10) en (D.8):

$$B = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze}{m_e c^2 r^3} L_e$$

El electrón siente un campo magnético producido por el núcleo debido a que para él, el núcleo es una carga moviéndose.¹ La energía potencial, V_M , de orientación del dipolo magnético del electrón y el campo magnético producido por el núcleo es en general $V_M = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$.

Como en este caso \vec{B} está actuando sobre el espín del electrón:

$$V_M = -\vec{\mu}_{S_e} \cdot \vec{B} = \left(-\frac{e}{m_e} \vec{S}_e \right) \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze}{m_e c^2 r^3} \vec{L}_e$$

$$V_M = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{m_e^2 c^2 r^3} \vec{S} \cdot \vec{L}$$

Al hacer el análisis en el sistema en reposo del electrón, hay que tener en cuenta que este sistema no es inercial pues, desde el punto de vista clásico, el electrón está orbitando alrededor del núcleo. Una corrección cinemática aproximada se da introduciendo *el factor de precesión de Thomas*, cuyo valor es $\frac{1}{2}$.²

¹Se está haciendo un tratamiento clásico pues en primera cuantización, el campo electromagnético se trata clásicamente.

²Véase Am. J. Phys. **57**(1989)171.

Con esta corrección:

$$V_M = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{m_e^2 c^2 r^3} \vec{S} \cdot \vec{L}$$

Entonces aparece una perturbación para el átomo hidrogenoide que se puede llamar *corrección espín-órbita*, \hat{H}'_{so} :

$$\hat{H}'_{so} = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{m_e^2 c^2 r^3} \hat{S} \cdot \hat{L}$$

Definiendo

$$G(\hat{r}) = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{m_e^2 c^2} \frac{1}{r^3}$$

el Hamiltoniano del átomo hidrogenoide se escribe como:

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}}_{\hat{H}^0} + \underbrace{G(\hat{r}) \hat{S} \cdot \hat{L}}_{\hat{H}'}$$

Apéndice E

Ecuaciones de Maxwell y ecuaciones de movimiento

Las ecuaciones de Maxwell son:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\varepsilon_0} \rho(\mathbf{r}, t) \quad (\text{E.1})$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial \mathbb{B}}{\partial t}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{E.2})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (\text{E.3})$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B}(\mathbf{r}, t) = \mu_0 \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) + \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \mathbb{E}}{\partial t}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{E.4})$$

con

$$\varepsilon_0 \mu_0 = \frac{1}{c^2}$$

Los campos \mathbb{E} y \mathbb{B} se pueden escribir en términos de los potenciales $\Phi(\mathbf{r}, t)$ y $\mathbb{A}(\mathbf{r}, t)$:

$$\mathbb{E}(\mathbf{r}, t) = -\nabla \Phi(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbb{A}}{\partial t}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{E.5})$$

$$\mathbb{B}(\mathbf{r}, t) = \vec{\nabla} \times \vec{\mathbb{A}}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{E.6})$$

Los campos \mathbb{E} y \mathbb{B} son invariantes bajo las siguientes transformaciones de los potenciales:

$$\Phi(\mathbf{r}, t) \longrightarrow \Phi'(\mathbf{r}, t) = \Phi(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c} \frac{\partial F(\mathbf{r}, t)}{\partial t}$$

$$\mathbb{A} \longrightarrow \mathbb{A}'(\mathbf{r}, t) = \vec{\mathbb{A}}(\vec{r}, t) + \nabla F(\mathbf{r}, t)$$

Al reemplazar (E.5) y (E.6) en (E.1) y (E.4), se tiene

$$\nabla^2 \Phi(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\mathbf{r}, t)) = -\frac{1}{\varepsilon_0} \rho(\mathbf{r}, t) \quad (\text{E.7})$$

$$\nabla^2 \vec{A}(\vec{r}, t) - \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} - \nabla \left(\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\mathbf{r}, t) + \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \right) = \mu_0 \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{E.8})$$

Se puede escoger entre el gauge de Lorentz o el de Coulomb para desacoplar estas ecuaciones. Si se escoge el de Coulomb, se eligen $\Phi(\mathbf{r}, t)$ y $\vec{A}(\vec{r}, t)$ de forma que satisfagan:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (\text{E.9})$$

entonces con (E.7) y (E.8)

$$\nabla^2 \Phi(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{\varepsilon_0} \rho(\mathbf{r}, t)$$

$$\nabla^2 \vec{A}(\vec{r}, t) - \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} - \nabla \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \mu_0 \mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$$

En el caso estático

$$\nabla^2 \Phi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\varepsilon_0} \rho(\mathbf{r}) \quad (\text{E.10})$$

$$\nabla^2 \vec{A}(\vec{r}) = -\mu_0 \mathbf{j}(\mathbf{r}) \quad (\text{E.11})$$

Con la condición de Lorentz

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\mathbf{r}, t) = -\varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = 0 \quad (\text{E.12})$$

en (E.7) y (E.8)

$$\nabla^2 \Phi(\mathbf{r}, t) - \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \Phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = -\frac{1}{\varepsilon_0} \rho(\mathbf{r}, t) \quad (\text{E.13})$$

$$\nabla^2 \vec{A}(\vec{r}, t) - \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = -\mu_0 \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{E.14})$$

Estas son ecuaciones de onda no homogéneas, o sea, para medios materiales donde existen densidades de carga $\rho(\mathbf{r}, t)$ y densidades de corriente $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$. Para el caso particular de una región del espacio sin fuentes de carga ni densidades de corriente ($\rho(\mathbf{r}, t) = 0$ y $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0$), se tiene:

$$\nabla^2 \Phi(\mathbf{r}, t) - \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \Phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{E.15})$$

$$\nabla^2 \vec{A}(\vec{r}, t) - \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{E.16})$$

Estas son ecuaciones de onda homogénea con soluciones de la forma:

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{r}, t) &= \Phi'_0 \text{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \gamma) \\ &= \Phi_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \Phi_0^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \end{aligned} \quad (\text{E.17})$$

$$\begin{aligned} \vec{A}(\vec{r}, t) &= \mathbb{A}' \text{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \gamma) \\ &= \mathbb{A}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \mathbb{A}_0^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \end{aligned} \quad (\text{E.18})$$

Considérese ahora una partícula de masa m y carga q en presencia de un campo electromagnético. La fuerza actuando sobre la partícula es la fuerza de Lorentz, entonces la ecuación de movimiento es:

$$\frac{m d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = q \left(\mathbb{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{\mathbf{v}}{c} \times \mathbb{B}(\mathbf{r}, t) \right)$$

Prueba: Del estudio de la mecánica se sabe que el hamiltoniano del sistema está dado por:

$$H = \frac{\left(\mathbf{p} - \frac{q}{c} \vec{A}(\vec{r}, t) \right)^2}{2m} + q \Phi(\mathbf{r}, t) \quad (\text{E.19})$$

y

$$\dot{x}_i = \frac{x_i}{t} = \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i - \frac{q}{c} A_i}{m} \quad (\text{E.20})$$

$$\begin{aligned} \dot{p}_i &= \frac{p_i}{t} = -\frac{\partial H}{\partial x_i} = \frac{q}{mc} \left(p_k - \frac{q}{c} A_k \right) \frac{\partial A_k}{\partial x_i} - q \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \\ &= \frac{q}{c} \frac{\partial x_k}{\partial t} \frac{\partial A_k}{\partial x_i} - q \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \end{aligned} \quad (\text{E.21})$$

con esto:

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 x_i}{dt^2} &= m \frac{d}{dt} (\dot{x}_i) = m \frac{d}{dt} \left(\frac{p_i - \frac{q}{c} A_i}{m} \right) \\ &= \frac{d}{dt} \left(p_i - \frac{q}{c} A_i \right) \\ &= \frac{p_i}{t} - \frac{q}{c} \frac{A_i}{t} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{q}{c} \frac{\partial x_k}{\partial t} \frac{\partial A_k}{\partial x_i} - q \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} - \frac{q}{c} \frac{\partial A_i}{\partial x_k} \frac{\partial x_k}{\partial t} - \frac{q}{c} \frac{\partial A_i}{\partial t} \\
&= -q \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} + \frac{q}{c} \frac{\partial A_k}{\partial x_i} \frac{\partial x_k}{\partial t} - \frac{q}{c} \frac{\partial A_i}{\partial x_k} \frac{\partial x_k}{\partial t} \\
m \frac{d^2 x_i}{dt^2} &= q E_i(\mathbf{r}, t) + \frac{q}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)_i
\end{aligned}$$

Para el átomo hidrogenoide en presencia de radiación electromagnética, la situación es la que se ilustra en la figura E.1 Respecto del campo de radiación electromagnética:

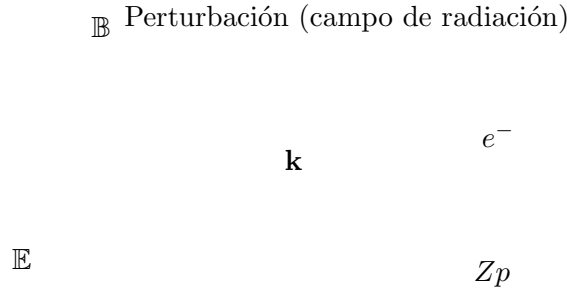


FIGURA E.1. Átomo hidrogenoide en presencia de un campo electromagnético.

$$\begin{aligned}
\vec{\nabla} \cdot \vec{A}_{\text{rad}} &= 0 \\
\Phi_{\text{rad}} &= 0
\end{aligned}$$

Respecto al campo de Coulomb

$$\begin{aligned}
A_{\text{coul}} &= 0 \\
\Phi_{\text{coul}} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze}{r}
\end{aligned}$$

Entonces con $q = -e$ el hamiltoniano del sistema será:

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= \frac{1}{2m} \left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t) \right)^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \\
&= \frac{1}{2m} \left(\hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{e}{c} \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t) + \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t) \cdot \hat{\mathbf{p}} + \frac{e^2}{c^2} \hat{\mathbf{A}}^2(\mathbf{r}, t) \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \quad (\text{E.22})
\end{aligned}$$

La ecuación de movimiento del sistema en coordenadas es:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{ie\hbar}{2mc} \vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\mathbf{r}, t) - \frac{ie\hbar}{2mc} \mathbb{A} \cdot \nabla + \frac{e^2}{2mc^2} \hat{\mathbb{A}}^2(\mathbf{r}, t) \right) \psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}$$

con $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$, se tiene:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{ie\hbar}{2mc} \mathbb{A} \cdot \nabla + \frac{e^2}{2mc^2} \hat{\mathbb{A}}^2(\mathbf{r}, t) \right) \psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{E.23})$$

En general $\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \psi(\mathbf{r})$ de modo que al reemplazar en (E.23)

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{ie\hbar}{2mc} \mathbb{A} \cdot \nabla + \frac{e^2}{2mc^2} \hat{\mathbb{A}}^2(\mathbf{r}, t) \right) e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

Entonces la ecuación de movimiento de la partícula es:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{ie\hbar}{2mc} \mathbb{A} \cdot \nabla + \frac{e^2}{2mc^2} \hat{\mathbb{A}}^2(\mathbf{r}, t) \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (\text{E.24})$$

Apéndice F

Solución de la integral

A continuación se presenta otra forma de resolver la integral (3.21):

$$E_{11}^{(1)} = \frac{e^2}{\pi^2} \left(\frac{z}{a_0} \right)^6 \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} e^{-\frac{2z}{a_0}(r_1 - r_2)} \quad (\text{F.1})$$

$$\frac{1}{|\vec{r}|} = \int \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{k^2} d^3 k \quad (\text{F.2})$$

De acuerdo a la figura F.2, la integral (F.2) se escribe:

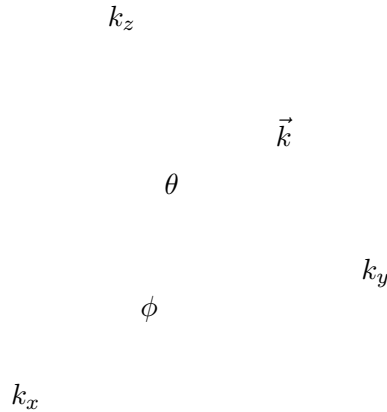


FIGURA F.1. Sistema de coordenadas para la evaluación de la integral.

$$\frac{1}{|\vec{r}|} = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{4\pi}{(2\pi)^3} k^2 \sin \theta \frac{e^{i k r \cos \theta}}{k^2} d\theta d\phi dk$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} e^{i k r \cos \theta} \operatorname{sen} \theta \, d\theta \, dk \\
&= -\frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{e^{i k r \cos \theta} \Big|_0^{\pi}}{i k r} \, dk = \frac{1}{\pi r} \int_0^{\infty} \frac{e^{-i k r} - e^{i k r}}{k} \, dk \\
&= \frac{2i}{\pi r i} \int_0^{\infty} \frac{\operatorname{sen} k r}{k} \, dk = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\operatorname{sen} k r}{k r} \, dk
\end{aligned}$$

Llamando $x = kr$:

$$\frac{1}{|\vec{r}'|} = \frac{2}{\pi |\vec{r}'|} \underbrace{\int_0^{\infty} \frac{\operatorname{sen} x}{x} \, dx}_{\pi/2} = \frac{1}{|\vec{r}'|} \quad (\text{F.3})$$

Reemplazando (F.2) en (F.3)

$$\begin{aligned}
E_0^{(1)} &= \frac{e^2}{\pi^2} \left(\frac{z}{a_0} \right)^6 \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \left(\int \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \frac{e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}_1-\vec{r}_2)}}{k^2} d^3 k \right) e^{-\frac{2z}{a_0}(r_1+r_2)} \\
&= \frac{e^2}{\pi^2} \left(\frac{z}{a_0} \right)^6 \iint r_1^2 r_2^2 \operatorname{sen} \theta_1 \operatorname{sen} \theta_2 \left(\int \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \frac{e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}_1-\vec{r}_2)}}{k^2} d^3 k \right) \\
&\quad \cdot e^{-\frac{2z}{a_0}(r_1+r_2)} \, dr_1 \, dr_2 \, d\theta_1 \, d\theta_2 \, d\phi_1 \, d\phi_2 \\
&= \frac{e^2}{\pi^2} \left(\frac{z}{a_0} \right)^6 \frac{4\pi}{(2\pi)^3} (2\pi)^3 \iiint r_1^2 r_2^2 \operatorname{sen} \theta_1 \operatorname{sen} \theta_2 \operatorname{sen} \theta e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_1 - i\vec{k}\cdot\vec{r}_2} \\
&\quad e^{-\frac{2z}{a_0} r_1 - \frac{2z}{a_0} r_2} \, dr_1 \, dr_2 \, d\theta_1 \, d\theta_2 \, dk \, d\theta
\end{aligned}$$

$$E_0^{(1)} = \frac{4e^2}{\pi} \left(\frac{z}{a_0} \right)^6 \int \left[\underbrace{\iint r_1^2 \operatorname{sen} \theta_1 e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_1 - \frac{2zr_1}{a_0}} \, dr_1 \, d\theta_1}_{I_1} \right. \\
\left. \underbrace{\iint r_2^2 \operatorname{sen} \theta_2 e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_2 - \frac{2zr_2}{a_0}} \, dr_2 \, d\theta_2}_{I_2} \right] \operatorname{sen} \theta \, dk \, d\theta$$

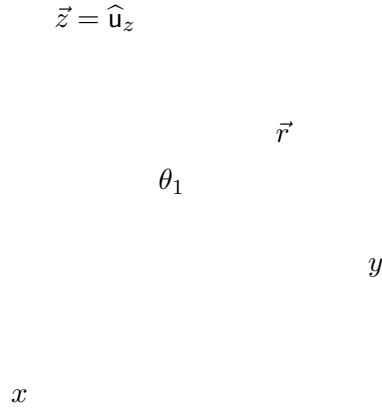


FIGURA F.2. Sistema de coordenadas para la evaluación de las integrales I_1, I_2 .

$$\begin{aligned}
 I_1 &= \int_0^\pi \int_0^\infty r_1^2 \operatorname{sen} \theta_1 e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}_1 - \frac{2zr_1}{a_0}} dr_1 d\theta_1 \\
 &= - \int_0^\pi \int_0^\infty -r_1^2 e^{i k r_1 \cos \theta_1 - \frac{2zr_1}{a_0}} \operatorname{sen} \theta_1 dr_1 d\theta_1 \\
 &= \int_0^\infty r_1^2 \frac{e^{-\frac{2zr_1}{a_0}}}{-ikr_1} \left(e^{i k r_1 \cos \theta_1} \Big|_0^\pi \right) dr_1 \\
 &= \int_0^\infty r_1^2 \frac{e^{-\frac{2zr_1}{a_0} - ikr_1}}{-ikr_1} dr_1 + \int_0^\infty r_1^2 \frac{e^{-\frac{2zr_1}{a_0} + ikr_1}}{ikr_1} dr_1 \\
 &= 2 \operatorname{Re} \left(\int_0^\infty r_1 \frac{e^{i k r_1 - \frac{2zr_1}{a_0}}}{ik} dr_1 \right) = 2 \operatorname{Re} \left(-\frac{i}{k} \int_0^\infty r_1 e^{-\left(-ikr_1 + \frac{2z}{a_0}\right)r_1} dr_1 \right)
 \end{aligned}$$

con $\alpha = \frac{2z}{a_0} - ik$

$$I_1 = 2 \operatorname{Re} \left(-\frac{i}{k} \int_0^\infty r_1 e^{-\alpha r_1} dr_1 \right) = 2 \operatorname{Re} \left(\frac{i}{k} \frac{d}{d\alpha} \int_0^\infty e^{-\alpha r_1} dr_1 \right)$$

$$\begin{aligned}
&= 2 \operatorname{Re} \left(\frac{i}{k} \frac{d}{d\alpha} \left(-\frac{1}{\alpha} \right) \right) = 2 \operatorname{Re} \left(\frac{1}{ik} \frac{1}{\alpha^2} \right) \\
&= 2 \operatorname{Re} \left(\frac{1}{ik \left(\frac{2z}{a_0} - ik \right)^2} \right) = 2 \operatorname{Re} \left(\frac{-i}{k \left(\frac{2z}{a_0} - ik \right)^2} \right) \\
&= 2 \operatorname{Re} \left(\frac{-i}{k \left(\frac{4z^2}{a_0^2} - \frac{4izk}{a_0} - k^2 \right)} \right) = 2 \operatorname{Re} \left(\frac{-i}{k \left(\left(\frac{4z^2}{a_0^2} - k^2 \right) - \frac{4zki}{a_0} \right)} \right) \\
&= 2 \operatorname{Re} \left(-\frac{i}{k} \left[\frac{\left(\frac{4z^2}{a_0^2} - k^2 \right) + \frac{4zk}{a_0} i}{\left(\frac{4z^2}{a_0^2} - k^2 \right)^2 + \left(\frac{4zk}{a_0} \right)^2} \right] \right) \\
I_1 &= \frac{8z}{a_0 \left(\left(\frac{2z}{a_0} \right)^2 + k^2 \right)^2} = I_2
\end{aligned}$$

Entonces:

$$\begin{aligned}
E_{11}^{(1)} &= \frac{4e^2}{\pi} \left(\frac{z}{a_0} \right)^6 \int_0^\pi \int_0^\infty \left[\frac{8z}{a_0 \left(\left(\frac{2z}{a_0} \right)^2 + k^2 \right)^2} \right]^2 \operatorname{sen} \theta \, dk \, d\theta \\
&= \frac{4e^2}{\pi} \left(\frac{z}{a_0} \right)^6 \frac{64z^2}{a_0^2} \int_0^\pi \int_0^\infty \frac{1}{\left(\left(\frac{2z}{a_0} \right)^2 + k^2 \right)^4} \operatorname{sen} \theta \, dk \, d\theta \\
&= \frac{4e^2}{\pi} \left(\frac{z}{a_0} \right)^6 \frac{64z^2}{a_0^2} 2 \int_0^\infty \frac{dk}{\left(\frac{2z}{a_0} \right)^8 \left[1 + \left(\frac{ka_0}{2z} \right)^2 \right]^4}
\end{aligned}$$

con $x = \frac{a_0}{2z} k$

$$\int_0^\infty \frac{dk}{\left(\frac{2z}{a_0} \right)^8 \left[1 + \left(\frac{ka_0}{2z} \right)^2 \right]^4} = \frac{2z}{a_0} \int_0^\infty \frac{dx}{(1+x^2)^4} = \frac{2z}{a_0} \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty \frac{dx}{(1+x^2)^4} = \frac{5\pi}{32} \frac{2z}{a_0}$$

Luego:

$$E_0^{(1)} = \frac{8e^2}{\pi} \left(\frac{z}{a_0} \right)^6 \frac{64z^2}{a_0^2} \left(\frac{a_0}{2z} \right)^8 \frac{5\pi}{32} \frac{2z}{a_0} = \frac{1}{2^8} \frac{5}{32} \frac{2ze^2}{a_0} = \frac{5 \times 2^{10}}{2^8 \times 32} \frac{ze^2}{a_0} = \frac{5}{8} \frac{ze^2}{a_0}$$

Apéndice G

Sistema de dos partículas

Considérese el caso unidimensional de dos partículas no interactuantes (figura G.1).

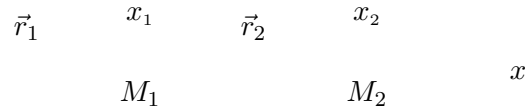


FIGURA G.1. Dos partículas no interactuantes de masas M_1 y M_2 .

Su hamiltoniano está dado por:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2M_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2M_2}$$

Ya que las partículas son completamente no correlacionadas, la probabilidad de encontrar a la partícula 1 en x_1 y a la partícula 2 en x_2 es el producto de las probabilidades independientes, de encontrar a la partícula 1 en x_1 y a la partícula 2 en x_2 :

$$P(x_1, x_2) = P(x_1) P(x_2)$$

luego, se espera que la solución de la ecuación de valores propios

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M_1} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} - \frac{\hbar^2}{2M_2} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \right) U(x_1, x_2) = E U(x_1, x_2) \quad (\text{G.1})$$

sea separable, de modo que:

$$U(x_1, x_2) = \phi_1(x_1) \phi_2(x_2) \quad (\text{G.2})$$

Reemplazando (G.2) en (G.1) y dividiendo por $U(x_1, x_2)$

$$-\frac{1}{\phi_1(x_1)} \frac{\hbar^2}{2M_1} \frac{d^2 \phi_1(x_1)}{dx_1^2} - \frac{1}{\phi_2(x_2)} \frac{\hbar^2}{2M_2} \frac{d^2 \phi_2(x_2)}{dx_2^2} = E$$

luego $E = E_1 + E_2$. Entonces:

$$-\frac{\hbar^2}{2M_1} \frac{d^2 \phi_1(x_1)}{dx_1^2} = E_1 \phi_1(x_1)$$

por lo tanto

$$\phi_1(x_1) = A e^{i k_1 x_1} \quad \text{con } k_1^2 = \frac{2M_1 E_1}{\hbar^2}$$

y

$$-\frac{\hbar^2}{2M_2} \frac{d^2 \phi_2(x_2)}{dx_2^2} = E_2 \phi_2(x_2)$$

cuya solución es:

$$\phi_2(x_2) = B e^{i k_2 x_2} \quad \text{con } k_2^2 = \frac{2M_2 E_2}{\hbar^2}$$

Reemplazando en (G.2) estas dos soluciones:

$$U(x_1, x_2) = A e^{i k_1 x_1} B e^{i k_2 x_2}$$

Entonces, finalmente la solución de (G.1) es de la forma:

$$U(x_1, x_2) = C e^{i k_1 x_1 + i k_2 x_2} \quad (\text{G.3})$$

La solución (G.3) se puede reescribir usando otro tipo de coordenadas:

$$x = x_1 - x_2$$

esta coordenada del movimiento relativo indica la separación entre las partículas, y

$$X = \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{M_1 + M_2}$$

es la coordenada del centro de masa. Con ella se describirá el movimiento del centro de masa. Según lo anterior:

$$k_1 x_1 + k_2 x_2 = \alpha x + \beta X = \alpha(x_1 - x_2) + \beta \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{M_1 + M_2}$$

o sea

$$k_1 x_1 + k_2 x_2 = \alpha x_1 - \alpha x_2 + \frac{\beta M_1 x_1}{M_1 + M_2} + \frac{\beta M_2 x_2}{M_1 + M_2}$$

ordenando términos:

$$k_1 x_1 + k_2 x_2 = \left(\alpha + \frac{\beta M_1}{M_1 + M_2} \right) x_1 + \left(-\alpha + \frac{\beta M_2}{M_1 + M_2} \right) x_2$$

Comparando coeficientes:

$$k_1 = \alpha + \frac{\beta M_1}{M_1 + M_2}$$

$$k_2 = -\alpha + \frac{\beta M_2}{M_1 + M_2}$$

sumando las dos ecuaciones:

$$k_1 + k_2 = \beta$$

Restándolas:

$$\begin{aligned} k_1 - k_2 &= 2\alpha + \beta \frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2} \\ &= 2\alpha + \frac{k_1 M_1 - k_1 M_2 + k_2 M_1 - k_2 M_2}{M_1 + M_2} \end{aligned}$$

Despejando α se tiene:

$$\alpha = \frac{k_1 M_2 - k_2 M_1}{M_1 + M_2}$$

Definiendo:

$$k_1 + k_2 \equiv K \tag{G.4}$$

$$\frac{k_1 M_2 - k_2 M_1}{M_1 + M_2} \equiv k \tag{G.5}$$

se puede escribir:

$$U(x_1, x_2) = U(x, X) = C e^{iKX + ikx}$$

o sea:

$$U(x, X) = C e^{iKX} e^{ikx} \tag{G.6}$$

Con la definición que se ha hecho de las coordenadas del centro de masa y la posición relativa entre las partículas, la figura G.1 toma ahora el aspecto de la figura G.2.

$$\vec{R}_{CM} \quad X \quad \vec{R} \quad x$$

FIGURA G.2. Coordenadas CM y posición relativa entre las dos partículas. $|\vec{R}| = R = x$.

En la ecuación (G.6) K es el número de onda correspondiente al movimiento total, y k es el número de onda correspondiente al movimiento relativo entre las dos partículas.

La energía del sistema se puede escribir como:

$$E = E_1 + E_2 = \frac{\hbar^2}{2M_1} k_1^2 + \frac{\hbar^2}{2M_2} k_2^2$$

Pero según las definiciones (G.4) y (G.5):

$$\begin{aligned} E &= \frac{\hbar^2}{2M_1} \left(\alpha + \frac{\beta M_1}{M_1 + M_2} \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2M_2} \left(-\alpha + \frac{\beta M_2}{M_1 + M_2} \right)^2 \\ &= \frac{\hbar^2}{2M_1} \left[\alpha^2 + \frac{2\alpha\beta M_1}{M_1 + M_2} + \left(\frac{\beta M_1}{M_1 + M_2} \right)^2 \right] \\ &\quad + \frac{\hbar^2}{2M_2} \left[\alpha^2 - \frac{2\alpha\beta M_2}{M_1 + M_2} + \left(\frac{\beta M_2}{M_1 + M_2} \right)^2 \right] \end{aligned}$$

Con $\alpha \equiv k$ y $\beta \equiv K$

$$\begin{aligned} E &= \frac{\hbar^2}{2M_1} \left(k^2 + \frac{2kK M_1}{M_1 + M_2} + \frac{K^2 M_1^2}{(M_1 + M_2)^2} \right) \\ &\quad + \frac{\hbar^2}{2M_2} \left(k^2 - \frac{2kK M_2}{M_1 + M_2} + \frac{K^2 M_2^2}{(M_1 + M_2)^2} \right) \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) + \hbar^2 \frac{kK}{M_1 + M_2} + \frac{\hbar^2}{2} \frac{M_1 K^2}{(M_1 + M_2)^2} \\ &= -\hbar^2 \frac{kK}{M_1 + M_2} + \frac{\hbar^2}{2} \frac{M_2 K^2}{(M_1 + M_2)^2} \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{M_1 + M_2}{(M_1 + M_2)^2} \right) K^2 \end{aligned}$$

$$E = \frac{\hbar^2 K^2}{2(M_1 + M_2)} + \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad (\text{G.7})$$

Esto se puede escribir como:

$$E = \frac{\hbar^2 K^2}{2M_T} + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \quad (\text{G.8})$$

El primer término es la energía cinética de la masa total $M_T = M_1 + M_2$ moviéndose libremente con momento total $\hbar K$. El segundo término es la energía cinética de una partícula de masa reducida μ y momento $\hbar k$.

Si se tiene en cuenta ahora la interacción entre las dos partículas $V(x_1, x_2) = V(x_1 - x_2)$ entonces en términos de coordenadas comunes el hamiltoniano es:

$$H(x_1, p_1, x_2, p_2) = \frac{p_1^2}{2M_1} + \frac{p_2^2}{2M_2} + V(x_1 - x_2)$$

y en las nuevas:

$$H(X, P, x, p) = \frac{P^2}{2M_T} + \frac{p^2}{2\mu} + V(x)$$

Así, la ecuación de valores propios es:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M_T} \frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) U(x, X) = E U(x, X)$$

Si se escribe

$$U(x, X) = e^{iKX} \phi(x)$$

se encuentra que la ecuación para $\phi(x)$ es

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} + V(x) \phi(x) = \epsilon \phi(x) \quad (\text{G.9})$$

con $V(x)$ un potencial de tipo central respecto a una coordenada (la separación entre las partículas).

Generalizando, la ecuación de valores propios tridimensional es:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \phi(\vec{R}) + V(\vec{R}) \phi(\vec{R}) = \epsilon \phi(\vec{R}) \quad (\text{G.10})$$

Esto es, la ecuación de valores propios de una partícula de masa μ sometida a un potencial $V(\vec{R})$, cuya energía es:

$$\epsilon = E - \frac{\hbar^2 K^2}{2M}$$

Apéndice H

Representación de \widehat{p}^2

En este apéndice se representa el operador \widehat{p}^2 en términos de \widehat{L}^2 y las coordenadas esféricas. Se comienza con la definición de \widehat{L}^2 :

$$\begin{aligned}\widehat{\mathbf{L}}^2 &= (\widehat{\mathbf{r}} \times \widehat{\mathbf{p}}) \cdot (\widehat{\mathbf{r}} \times \widehat{\mathbf{p}}) \\ &= -(\widehat{\mathbf{r}} \times \widehat{\mathbf{p}}) \cdot (\widehat{\mathbf{p}} \times \widehat{\mathbf{r}}) \\ &= -\widehat{\mathbf{r}} \cdot [\widehat{\mathbf{p}} \times (\widehat{\mathbf{p}} \times \widehat{\mathbf{r}})] \\ &= -\widehat{\mathbf{r}} \cdot [\widehat{\mathbf{p}}(\widehat{\mathbf{p}} \cdot \widehat{\mathbf{r}}) - \widehat{p}^2 \widehat{\mathbf{r}}]\end{aligned}\tag{H.1}$$

ya que

$$\begin{aligned}[\widehat{\mathbf{r}}, \widehat{p}^2] &= [\widehat{\mathbf{r}}, \widehat{\mathbf{p}} \widehat{\mathbf{p}}] \\ &= [\widehat{\mathbf{r}}, \widehat{\mathbf{p}}] \widehat{\mathbf{p}} + \widehat{\mathbf{p}} [\widehat{\mathbf{r}}, \widehat{\mathbf{p}}] \\ &= 2i\hbar \widehat{\mathbf{p}}\end{aligned}\tag{H.2}$$

y

$$\begin{aligned}\widehat{\mathbf{p}} \cdot \widehat{\mathbf{r}} - \widehat{\mathbf{r}} \cdot \widehat{\mathbf{p}} &= \widehat{p}_x \widehat{x} + \widehat{p}_y \widehat{y} + \widehat{p}_z \widehat{z} - \widehat{x} \widehat{p}_x - \widehat{y} \widehat{p}_y - \widehat{z} \widehat{p}_z \\ &= [\widehat{p}_x, \widehat{x}] + [\widehat{p}_y, \widehat{y}] + [\widehat{p}_z, \widehat{z}] \\ &= -i\hbar - i\hbar - i\hbar \\ &= -3i\hbar \widehat{1}\end{aligned}\tag{H.3}$$

Teniendo en cuenta que:

$$\widehat{L}^2 = \widehat{\mathbf{r}} \cdot (\widehat{p}^2 \widehat{\mathbf{r}}) - (\widehat{\mathbf{r}} \cdot \widehat{\mathbf{p}})(\widehat{\mathbf{p}} \cdot \widehat{\mathbf{r}})\tag{H.4}$$

y ya que el conmutador $[\widehat{\mathbf{r}}, \widehat{p}^2]$ por (H.2) se puede escribir como:

$$\widehat{\mathbf{r}} \widehat{p}^2 - \widehat{p}^2 \widehat{\mathbf{r}} = 2i\hbar \widehat{\mathbf{p}}$$

entonces

$$\hat{p}^2 \hat{\mathbf{r}} = \hat{\mathbf{r}} \hat{p}^2 - 2i\hbar \hat{\mathbf{p}} \quad (\text{H.5})$$

De esta forma reemplazando (H.5) en (H.4) se obtiene:

$$\hat{L}^2 = \hat{\mathbf{r}} \cdot (\hat{\mathbf{r}} \hat{p}^2 - 2i\hbar \hat{\mathbf{p}}) - (\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}})(\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}}) \quad (\text{H.6})$$

De (H.3) se puede escribir

$$\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}} = \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}} - 3i\hbar \hat{1} \quad (\text{H.7})$$

Reemplazando (H.7) en (H.6)

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 &= \hat{r}^2 \hat{p}^2 - 2i\hbar \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}} - (\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}})[\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}} - 3i\hbar] \\ &= \hat{r}^2 \hat{p}^2 - 2i\hbar \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}} - (\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}})(\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) + 3i\hbar(\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) \\ &= \hat{r}^2 \hat{p}^2 + i\hbar \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}} - (\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}})(\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) \end{aligned} \quad (\text{H.8})$$

Puesto que

$$\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} r \frac{\partial}{\partial r} \quad (\text{H.9})$$

Entonces, reemplazando (H.9) en (H.8)

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 &= \hat{r}^2 \hat{p}^2 + i\hbar \frac{\hbar}{i} r \frac{\partial}{\partial r} - \left(\frac{\hbar}{i} r \frac{\partial}{\partial r} \right) \left(\frac{\hbar}{i} r \frac{\partial}{\partial r} \right) \\ &= \hat{r}^2 \hat{p}^2 + \hbar^2 r \frac{\partial}{\partial r} + \hbar^2 r \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} \\ &= \hat{r}^2 \hat{p}^2 + \hbar^2 r \frac{\partial}{\partial r} + \hbar^2 r \left(\frac{\partial}{\partial r} + r \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) \\ &= \hat{r}^2 \hat{p}^2 + 2\hbar^2 r \frac{\partial}{\partial r} + \hbar^2 r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} \\ &= \hat{r}^2 \hat{p}^2 + \hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \end{aligned} \quad (\text{H.10})$$

Entonces

$$\hat{r}^2 \hat{p}^2 = \hat{L}^2 - \hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (\text{H.11})$$

luego:

$$\hat{p}^2 = \frac{\hat{L}^2}{r^2} - \frac{\hbar^2}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (\text{H.12})$$

Existe una manera alternativa de llegar al mismo resultado. Para esto considérese la definición del símbolo de Levi-Civita:

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} 1 & ijk = 123, 231, 312 & \text{Permutación par de 123} \\ -1 & ijk = 321, 213, 132 & \text{Permutación impar de 123} \\ 0 & \text{Cuando dos o más índices son iguales} \end{cases}$$

Usando la notación de suma, se puede demostrar que:

$$\epsilon_{ijk} \epsilon_{nqk} = \delta_{in} \delta_{jq} - \delta_{iq} \delta_{jn} \quad (\text{H.13})$$

Las componentes del operador momento angular orbital se pueden reescribir como:

$$\hat{L}_k = -i\hbar \epsilon_{ijk} x_i \frac{\partial}{\partial x_j} \quad (\text{H.14})$$

se sigue que:

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 &= \hat{L}_k \hat{L}_k = -\hbar^2 \epsilon_{ijk} \epsilon_{nqk} x_i \frac{\partial}{\partial x_j} x_n \frac{\partial}{\partial x_q} \\ &= -\hbar^2 (\delta_{in} \delta_{jq} - \delta_{iq} \delta_{jn}) x_i \frac{\partial}{\partial x_j} x_n \frac{\partial}{\partial x_q} \\ &= -\hbar^2 \left(x_i \frac{\partial}{\partial x_j} x_i \frac{\partial}{\partial x_j} - x_i \frac{\partial}{\partial x_j} x_j \frac{\partial}{\partial x_i} \right) \\ &= -\hbar^2 \left[x_i \left(\frac{\partial x_i}{\partial x_j} \right) \frac{\partial}{\partial x_j} + x_i x_i \frac{\partial^2}{\partial x_j \partial x_j} - x_i \left(\frac{\partial x_j}{\partial x_j} \right) \frac{\partial}{\partial x_i} - x_i x_j \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial}{\partial x_i} \right] \\ &= -\hbar^2 \left[x_i \delta_{ij} \frac{\partial}{\partial x_j} + x_i x_i \frac{\partial^2}{\partial x_j \partial x_j} - x_i \frac{\partial}{\partial x_i} - x_i x_j \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial}{\partial x_i} \right] \\ &= -\hbar^2 \left[r^2 \vec{\nabla}^2 - 2 \vec{r} \cdot \vec{\nabla} - x_i x_j \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \right] \\ &= -\hbar^2 \left[r^2 \nabla^2 - 2r \frac{\partial}{\partial r} - r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= -\hbar^2 \left[r^2 \nabla^2 - \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] \\ &= -\hbar^2 r^2 \nabla^2 + \hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \end{aligned} \tag{H.15}$$

Entonces

$$\hat{L}^2 = r^2 \hat{p}^2 + \hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$$

de donde se tiene finalmente:

$$\hat{p}^2 = \frac{\hat{L}^2}{r^2} - \frac{\hbar^2}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$$

Apéndice I

Expansión de onda plana en serie de polinomios de Legendre

La solución de (4.56) a partir de la solución general (4.22) debe tener la forma:

$$\psi(\vec{r}) = R_E(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (\text{I.1})$$

donde para el caso particular que se está tratando, $V(r) = 0$. La función radial $R_E(r)$ tiene como solución las funciones esféricas de Bessel regulares:

$$R_E(r) = R_l(r) = j_l(\rho) \quad (\text{I.2})$$

cuyo comportamiento asintótico para ρ grande está dado por (4.54).

Cada valor propio de energía de la partícula libre es infinitamente degenerado. Para un valor propio de energía existen infinitos estados propios de la forma:

$$\psi_{lm}(\vec{r}) = R_l(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (\text{I.3})$$

con $l = 0, 1, 2, \dots$ y $l \leq m \leq l$. Este infinito conjunto de estados propios degenerados forma un conjunto completo y por tal motivo la solución más general de (4.56) se puede escribir como una expansión de la forma:

$$\psi(\vec{r}) \simeq e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l a_{lm}(\vec{k}) j_l(kr) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (\text{I.4})$$

Si se escoge \vec{k} a lo largo del eje z , la onda puede escribirse de la forma

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = e^{ikr \cos \theta} \quad (\text{I.5})$$

observándose que existe una independencia de la función de onda respecto al ángulo ϕ , esto es:

$$\hat{L}_z e^{ikr \cos \theta} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} e^{ikr \cos \theta} = 0 \quad (\text{I.6})$$

Esta independencia de $\psi(\vec{r})$ respecto al ángulo ϕ implica que en la expansión (I.4) solamente se tendrá contribución de los términos $m = 0$.

Llamando $\rho = kr$ y $u = \cos \theta$, la expansión de la onda plana se reduce a una expansión en una serie de polinomios de Legendre:

$$e^{i\rho u} = \sum_{l=0}^{\infty} C_l j_l(\rho) P_l(u) \quad (\text{I.7})$$

donde los coeficientes C_l toman unos valores muy particulares.

Para determinar los coeficientes C_l , se procede de la siguiente forma: primero se diferencia (I.7) respecto a ρ obteniéndose:

$$i u e^{i\rho u} = \sum_l C_l \frac{dj_l}{d\rho} P_l \quad (\text{I.8})$$

Multiplicando a ambos lados de (I.7) por $i u$ y haciendo uso de la siguiente relación de recurrencia para los polinomios de Legendre:

$$(2l+1)uP_l^m = (l+1-m)P_{l+1}^m + (l+m)P_{l-1}^m \quad (\text{I.9})$$

se obtiene que:

$$i u e^{i\rho u} = \sum_l C_l j_l(\rho) u P_l(u) = i \sum_l \left(\frac{l+1}{2l+3} C_{l+1} j_{l+1} + \frac{l}{2l-1} C_{l-1} j_{l-1} \right) P_l(u) \quad (\text{I.10})$$

Igualando (I.8) y (I.10) y usando las relaciones de recurrencia que satisfacen las funciones de Bessel esféricas dadas por

$$(2l+1)j_l = \rho [j_{l+1} + j_{l-1}] \quad (\text{I.11})$$

$$j_{l-1} = \left[\frac{d}{d\rho} + \frac{l+1}{\rho} \right] j_l = \frac{1}{j^{l+1}} \frac{d}{d\rho} (\rho^{l+1} j_l) \quad (\text{I.12})$$

se obtiene que:

$$l \left(\frac{1}{2l+1} C_l - \frac{i}{2l-1} C_{l-1} \right) j_{l-1}(\rho) = (l+1) \left(\frac{1}{2l+1} C_l + \frac{i}{2l+3} C_{l+1} \right) j_{l+1}(\rho) \quad (\text{I.13})$$

Esta última expresión debe satisfacerse para cualquier ρ . Para que esto sea cierto es necesario y suficiente que las expresiones entre paréntesis desaparezcan, es decir:

$$\frac{1}{2l+1} C_l = \frac{i}{2l+1} C_{l-1} \quad (l = 1, 2, 3, \dots, \infty) \quad (\text{I.14})$$

o equivalentemente con $l = l + 1$ en (I.14):

$$\frac{1}{2l+3} C_{l+1} = \frac{i}{2l+1} C_l \quad (l = 0, 1, 2, \dots, \infty) \quad (\text{I.15})$$

y lo anterior sucede si:

$$C_l = (2l+1) i^l C_0 \quad (\text{I.16})$$

El coeficiente C_0 se obtiene al escribir la expansión (I.7) para $\rho = 0$, o sea:

$$e^{i\rho u} \Big|_{\rho=0} = 1 = \sum_{l=0}^{\infty} C_l j_l(\rho=0) P_l(u)$$

Pero se sabe de (4.48) que el comportamiento de $j_l(\rho)$ cerca del origen ($\rho \ll l$) tiene la forma:

$$j_l(\rho) \simeq \frac{\rho^l}{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2l+1)}$$

O sea:

$$j_0(\rho=0) = \frac{0^0}{1} = 1$$

y con $P_0(u) = 1$, entonces $C_0 = 1$.

En conclusión, la expansión de una onda plana en términos de los polinomios de Legendre toma la forma:

$$e^{ikz} \equiv e^{ikr \cos \theta} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \theta) \quad (\text{I.17})$$

Apéndice J

Definición de flujo: Vector corriente

La condición de normalización de la función de onda $\psi(\vec{r})$:

$$N \equiv \int |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} = 1 \quad (\text{J.1})$$

permite darle un significado de densidad de probabilidad a $|\psi(\vec{r})|^2$. Para sistemas físicos en los que el hamiltoniano no depende explícitamente del tiempo, es claro que la probabilidad se conserva en el tiempo, y por ende N debe permanecer constante en el tiempo. Las funciones ψ y ψ^* deben satisfacer respectivamente la ecuación de Schrödinger:

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H \psi \quad (\text{J.2})$$

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^* = -(H \psi)^* \quad (\text{J.3})$$

Derivando con respecto al tiempo $|\psi(\vec{r})|^2$ se tiene:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} |\psi|^2 &= \psi^* \left(\frac{\partial}{\partial t} \psi \right) + \left(\frac{\partial}{\partial t} \psi^* \right) \psi \\ &= \frac{1}{i \hbar} \left[\psi^* (H \psi) - (H \psi)^* \psi \right] \end{aligned} \quad (\text{J.4})$$

donde se ha usado (J.2) y (J.3). Integrando en la ecuación (J.4) a ambos lados de la igualdad sobre todo el espacio de configuración:

$$\begin{aligned} \int \frac{\partial}{\partial t} |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} &= \frac{\partial}{\partial t} \int |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} = \frac{\partial}{\partial t} N \\ &= \frac{dN}{dt} = \frac{1}{i \hbar} \int \left[\psi^* (H \psi) - (H \psi)^* \psi \right] d\vec{r} \end{aligned} \quad (\text{J.5})$$

Para que la norma permanezca constante en el tiempo, $\frac{dN}{dt} = 0$, es necesario y suficiente que

$$\int \psi^* (H\psi) d\vec{r} = \int (H\psi)^* \psi d\vec{r} \quad (\text{J.6})$$

La propiedad de conservación de la norma tiene una simple interpretación si se introduce la noción de corriente. El lado izquierdo de (J.4) puede siempre colocarse en la forma de una divergencia del vector corriente. Para el caso de una partícula en un potencial escalar, se define el vector corriente $\vec{J}(\vec{r}, t)$ en el punto \vec{r} y en el tiempo t como:

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = \psi^* \frac{\hbar}{2im} \vec{\nabla} \psi \quad (\text{J.7})$$

Fácilmente se verifica que:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = \frac{i}{\hbar} [\psi^* (H\psi) - (H\psi)^* \psi] \quad (\text{J.8})$$

y así, (J.4) se puede escribir como

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0 \quad (\text{J.9})$$

La relación (J.9) se satisface en hidrodinámica y representa la ley de conservación para un fluido de densidad ρ y corriente \vec{J} en un medio sin fuente.

La masa de un fluido contenido en un volumen V dado es igual a la integral de la densidad ρ extendida sobre el volumen. De (J.9) se obtiene que:

$$-\int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{J} d\vec{r} = -\int_S \vec{J} \cdot d\vec{s} \quad (\text{J.10})$$

es decir, el fluido contenido en V es igual al flujo del vector corriente a través de la superficie S que encierra ese volumen. La masa total permanece constante (conservación de la norma) si el flujo de la superficie S va a cero en el límite donde V se extiende sobre todo el espacio.

Es decir, ya que la norma es independiente del tiempo, de (J.9) se tiene que:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0 \quad (\text{J.11})$$

Esta propiedad es de interés ya que no depende de la forma específica del término del potencial en el hamiltoniano.

Si se define el vector densidad de corriente de probabilidad o vector corriente \vec{J} como:

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = \frac{\hbar}{2im} [\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*] \quad (\text{J.12})$$

entonces

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) = 0$$

y por tanto el flujo se conserva, o sea el flujo está dado por el vector densidad de corriente de probabilidad (J.12).

Apéndice K

Ortogonalidad de los armónicos esféricos

El movimiento de una partícula de masa μ moviéndose en una región del espacio donde actúa una fuerza central está descrito por la función de onda (4.22)

$$\psi(\vec{r}) = R_E(r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (\text{K.1})$$

en donde $R_E(r)$ es la parte radial de la función de onda y $Y_{lm}(\theta, \phi)$ son los armónicos esféricos, dados por:

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \epsilon \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} e^{im\phi} P_l^m(\cos\theta) \quad (\text{K.2})$$

con $\epsilon = (-1)^m$ para $m \geq 0$ y $\epsilon = 1$ para $m \leq 0$.

Puesto que el problema dispersivo no depende del ángulo ϕ , entonces en (K.2) se toma $m = 0$, así:

$$Y_l^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi}} P_l^0(\cos\theta) \quad (\text{K.3})$$

Los polinomios asociados de Legendre están dados por:

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{|m|/2} \left(\frac{d}{dx}\right)^{|m|} P_l(x) \quad (\text{K.4})$$

donde $x = \cos\theta$. Para $m = 0$, se tiene que los polinomios asociados de Legendre son los polinomios de Legendre:

$$P_l^0(x) = P_l(x) \quad (\text{K.5})$$

Por tal razón (K.3) se escribe como:

$$Y_l^0(\theta, 0) = \sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi}} P_l^0(\cos\theta) \quad (\text{K.6})$$

La condición de normalización de la función de onda

$$\int d^3r |\psi(\vec{r})|^2 = 1$$

implica que

$$\int_0^{\infty} r^2 |R_{nl}(r)|^2 dr = 1 \quad (\text{K.7})$$

$$\int |Y_l^m(\theta, \phi)|^2 d\Omega = 1 \quad (\text{K.8})$$

En particular de (K.8) para los armónicos esféricos $Y_l^0(\theta, 0)$ se satisface que:

$$\int \sin \theta d\theta \int d\phi Y_l^{0*}(\theta, 0) Y_l^0(\theta, 0) = \delta_{ll'} \quad (\text{K.9})$$

Reemplazar (K.6) en (K.9) conduce a:

$$\frac{2l+1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-\pi}^{\pi} \sin \theta d\theta P_l^*(\cos \theta) P_l(\cos \theta) = \delta_{ll'} \quad (\text{K.10})$$

por lo cual

$$\int_{-\pi}^{\pi} \sin \theta d\theta P_l^*(\cos \theta) P_l(\cos \theta) = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'} \quad (\text{K.11})$$

En particular, la relación de ortogonalidad de los polinomios de Legendre es:

$$\int d\Omega P_l^*(\cos \theta) P_l(\cos \theta) = \frac{4\pi}{2l+1} \delta_{ll'} \quad (\text{K.12})$$

Apéndice L

Cuadripotencial electromagnético

L.1. Potenciales electromagnéticos

Las ecuaciones de Maxwell son:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) = 4\pi \rho(\vec{r}, t) \quad (\text{L.1})$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B}(\vec{r}, t) = \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}(\vec{r}, t) + \frac{4\pi}{c} \vec{J}(\vec{r}, t) \quad (\text{L.2})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \quad (\text{L.3})$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}(\vec{r}, t) \quad (\text{L.4})$$

Con la ecuación de continuidad

$$\frac{d\rho}{dt}(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) = 0$$

el campo eléctrico \vec{E} y el magnético \vec{B} pueden escribirse en términos de los potenciales escalar ϕ y el vectorial \vec{A} como:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla} \phi(\vec{r}, t) - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}(\vec{r}, t) \quad (\text{L.5})$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}, t) \quad (\text{L.6})$$

Las expresiones (L.5) y (L.6) son invariantes bajo transformaciones de calibración (o transformaciones gauge) de los potenciales de la forma:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) \rightarrow \vec{A}'(\vec{r}, t) = \vec{A}(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} F(\vec{r}, t) \quad (\text{L.7})$$

$$\phi(\vec{r}, t) \rightarrow \phi'(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r}, t) - \frac{1}{c} \frac{\partial F}{\partial t}(\vec{r}, t) \quad (\text{L.8})$$

ya que

$$\begin{aligned} \vec{B}(\vec{r}, t) &\rightarrow \vec{B}'(\vec{r}, t) \\ &= \vec{\nabla} \times \vec{A}'(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} F(\vec{r}, t)) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{B}(\vec{r}, t) \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned} \vec{E}(\vec{r}, t) &\rightarrow \vec{E}' = -\vec{\nabla} \phi'(\vec{r}, t) - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}'}{\partial t}(\vec{r}, t) \\ &= -\vec{\nabla} \phi(\vec{r}, t) + \frac{1}{c} \vec{\nabla} \frac{\partial F}{\partial t}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c} \vec{\nabla} \frac{\partial F}{\partial t}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}, t) \end{aligned}$$

Reemplazando (L.5) y (L.6) en (L.1) y (L.2), se obtiene:

$$-\nabla^2 \phi(\vec{r}, t) - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) = 4\pi \rho(\vec{r}, t) \quad (\text{L.9})$$

como

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{\nabla} \phi = \frac{4\pi}{c} \vec{J}(\vec{r}, t)$$

y ya que

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{A} = -\vec{\nabla}^2 \vec{A} + \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{A})$$

entonces:

$$-\nabla^2 \vec{A}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2}(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \left(\vec{\nabla} \cdot \vec{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial \phi}{\partial t} \right) = \frac{4\pi}{c} \vec{J}(\vec{r}, t) \quad (\text{L.10})$$

Con la condición de calibración de Lorentz

$$\frac{1}{c} \frac{\partial \phi}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0 \quad (\text{L.11})$$

las ecuaciones (L.9) y (L.10) se convierten en:

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2}(\vec{r}, t) - \nabla^2 \vec{A}(\vec{r}, t) = \frac{4\pi}{c} \vec{J}(\vec{r}, t) \quad (\text{L.12})$$

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2}(\vec{r}, t) - \nabla^2 \phi(\vec{r}, t) = 4\pi \rho(\vec{r}, t) \quad (\text{L.13})$$

Mediante la notación

$$A^\alpha = (\phi, \vec{A})$$

$$J^\alpha = (c\rho, \vec{J})$$

la condición de Lorentz se escribe como:

$$\partial_\alpha A^\alpha = \partial^\alpha A_\alpha = 0 \quad (\text{L.14})$$

y las ecuaciones de Maxwell (L.12) y (L.13) como:

$$\square^2 A^\alpha = \frac{4\pi}{c} J^\alpha \quad (\text{L.15})$$

pues de:

$$\partial^0 A_0 + \partial^i A_i = 0$$

se sigue

$$\frac{1}{c} \frac{\partial \phi}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$$

y

$$\left(\frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} - \nabla^2 \right) (\phi, \vec{A}) = \frac{4\pi}{c} (c\rho, \vec{J})$$

implica

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} - \nabla^2 \phi = 4\pi \rho$$

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} - \nabla^2 \vec{A} = \frac{4\pi}{c} \vec{J}$$

Teniendo en cuenta que $(\partial^\mu = (\partial, -\vec{\nabla}) = \partial^0, -\partial^1, -\partial^2, -\partial^3)$ y $A^\mu = (\phi, \vec{A})$; y ya que los campos \vec{E} y \vec{B} se expresan en términos de ϕ y \vec{A} como:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}(\vec{r}, t) - \vec{\nabla} \phi(\vec{r}, t)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}, t)$$

las componentes x de \vec{E} y \vec{B} son:

$$E_x = -\frac{1}{c} \frac{\partial A_x}{\partial t} - \frac{\partial \phi}{\partial x} = -\left(\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} A_x + \frac{\partial}{\partial x} \phi \right) = -(\partial^0 A^1 - \partial^1 A^0)$$

$$B_x = \frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} = -\partial^2 A^3 - (-\partial^3 A_2) = -(\partial^2 A^3 - \partial^3 A^2)$$

El tensor de campo electromagnético contravariante se define como:

$$F^{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 0 & -E_x & -E_y & -E_z \\ E_x & 0 & -B_z & B_y \\ E_y & B_z & 0 & -B_x \\ E_z & -B_y & B_x & 0 \end{pmatrix}$$

ó

$$F^{\mu\nu} = \partial^\mu A^\nu - \partial^\nu A^\mu$$

por ejemplo

$$F^{01} = \partial^0 A^1 - \partial^1 A^0 = -E_x$$

El tensor contravariante es:

$$F_{\mu\nu} = g_{\mu\gamma} F^{\gamma\delta} g_{\delta\nu} = \begin{pmatrix} 0 & E_x & E_y & E_z \\ -E_x & 0 & -B_z & B_y \\ -E_y & B_z & 0 & -B_x \\ -E_z & -B_y & B_x & 0 \end{pmatrix}$$

con

$$g_{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Así:

$$F_{\mu\nu} F^{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 0 & E_x & E_y & E_z \\ -E_x & 0 & -B_x & B_y \\ -E_y & B_x & 0 & -B_x \\ -E_z & -B_y & B_x & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -E_x & -E_y & -E_z \\ E_x & 0 & -B_z & B_y \\ E_y & B_z & 0 & -B_x \\ E_z & -B_y & B_x & 0 \end{pmatrix}$$

$$F_{\mu\nu} F^{\mu\nu} = \begin{pmatrix} E_x^2 + E_y^2 + E_z^2 & & & \\ & E_x^2 - B_z^2 - B_y^2 & & \\ & & E_y^2 - B_z^2 - B_x^2 & \\ & & & E_z^2 - B_y^2 - B_x^2 \end{pmatrix}$$

Entonces:

$$\begin{aligned} \text{Tr}[F_{\mu\nu} F^{\mu\nu}] &= 2(E_x^2 + E_y^2 + E_z^2) - 2(B_x^2 + B_y^2 + B_z^2) \\ &= 2|\vec{E}|^2 - 2|\vec{B}|^2 \end{aligned}$$

Dividiendo por 4 se obtiene la energía del campo electromagnético:

$$\frac{1}{4} \text{Tr}[F_{\mu\nu} F^{\mu\nu}] = \frac{1}{2} |\vec{E}|^2 - \frac{1}{2} |\vec{B}|^2 \quad (\text{L.16})$$

Las ecuaciones de Maxwell (L.1) y (L.2) pueden escribirse como:

$$\left. \begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) &= 4\pi \rho(\vec{r}, t) \\ \vec{\nabla} \times \vec{B}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}(\vec{r}, t) &= \frac{4\pi}{c} \vec{J}(\vec{r}, t) \end{aligned} \right\} \partial_\mu F^{\mu\nu} = \frac{4\pi}{c} J^\nu \quad (\text{L.17})$$

Con la introducción del tensor de esfuerzo electromagnético $\mathbb{F}^{\mu\nu}$, definido como:

$$\mathbb{F}^{\mu\nu} = \frac{1}{2} \epsilon^{\mu\nu\gamma\delta} F_{\gamma\delta} = \begin{pmatrix} 0 & -B_x & -B_y & -B_z \\ B_x & 0 & E_z & -E_y \\ B_y & -E_z & 0 & E_x \\ B_z & E_y & -E_x & 0 \end{pmatrix}$$

donde $\epsilon^{\mu\nu\gamma\delta}$ es el tensor antisimétrico de rango cuatro definido como:

$$\epsilon^{\mu\nu\gamma\delta} = \begin{cases} 1 & \text{para } \mu = 0, \nu = 1, \gamma = 2, \delta = 3 \text{ y cualquier permutación par} \\ -1 & \text{para cualquier permutación impar} \\ 0 & \text{si dos índices son iguales} \end{cases}$$

Las ecuaciones de Maxwell (L.3) y (L.4) pueden escribirse como:

$$\left. \begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= 0 \\ \vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} &= 0 \end{aligned} \right\} \partial_\mu \mathbb{F}^{\mu\nu} = 0 \quad (\text{L.18})$$

La invariancia de los campos \vec{E} y \vec{B} en los potenciales transformados

$$\left. \begin{aligned} \vec{A}' &= \vec{A} + \vec{\nabla} F(\vec{r}, t) \\ \phi' &= \phi - \frac{1}{c} \frac{\partial F}{\partial t}(\vec{r}, t) \end{aligned} \right\} A'_\mu = (\phi', -\vec{A}') = A_\mu - \partial_\mu F(x) \quad (\text{L.19})$$

o también

$$A'_\mu = \left(\phi, -\vec{A}' \right) - \left(\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t}, \vec{\nabla} \right) F(\vec{r}, t)$$

Apéndice M

Ecuación de Dirac en notación covariante

La Ec. 4.48 al introducir la notación covariante se puede escribir como:

$$\left(i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{1} + i \hbar c \alpha_i \partial_i - \beta m c^2 \right) \psi(\vec{r}, t) = 0$$

$$\left(i \hbar \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{1} - i \hbar \alpha_i \partial^i - \beta m c \right) \psi(\vec{r}, t) = 0$$

multiplicando a la izquierda por β

$$\left(i \hbar \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \beta - i \hbar (\beta \alpha_i) \partial^i - \beta^2 m c \right) \psi(\vec{r}, t) = 0$$

y ya que $\beta^2 = 1$, se tiene

$$\left(i \hbar \beta \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} - i \hbar (\beta \alpha_i) \partial^i - m c \right) \psi(\vec{r}, t) = 0$$

Definiendo $\gamma_0 = \beta$ y $\gamma_i = \beta \alpha_i$

$$(i \hbar \gamma_0 \partial^0 - i \hbar \gamma_i \partial^i - m c) \psi(\vec{r}, t) = 0$$

Si se tiene en cuenta que $\partial^\mu = (\partial^0, -\partial^i)$, entonces

$$[i \hbar (\gamma_0 \partial^0 - \gamma_i \partial^i) - m c] \psi(x) = 0$$

con $\gamma_\mu \partial^\mu \equiv \gamma_0 \partial^0 - \gamma_i \partial^i$ se llega a la ecuación de Dirac en notación relativista:

$$\left[i \gamma_\mu \partial^\mu - \frac{m c}{\hbar} \right] \psi(x) = 0$$

con las matrices de Dirac γ_μ dadas por

$$\gamma_0 = \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix}$$

$$\gamma_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \sigma_1 \\ -\sigma_1 & \mathbf{0} \end{pmatrix}$$

$$\gamma_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \sigma_2 \\ -\sigma_2 & \mathbf{0} \end{pmatrix}$$

$$\gamma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \sigma_3 \\ -\sigma_3 & \mathbf{0} \end{pmatrix}$$

Propiedades de la ecuación de Dirac

Aplicando el operador $\gamma_\nu \partial^\nu + \frac{mc}{\hbar}$ por la izquierda a la ecuación de Dirac

$$\left(\gamma_\nu \partial^\nu + \frac{mc}{\hbar} \right) \left[\gamma_\mu \partial^\mu - \frac{mc}{\hbar} \right] \psi(x) = \left(\gamma_\nu \gamma_\mu \partial^\nu \partial^\mu - \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \right) \psi = 0$$

que se puede escribir como:

$$\left[\frac{1}{2} (\gamma_\mu \gamma_\nu + \gamma_\nu \gamma_\mu) \partial^\mu \partial^\nu - \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \right] \psi = 0$$

y teniendo en cuenta que

$$\gamma_\mu \gamma_\nu + \gamma_\nu \gamma_\mu = 2 g_{\mu\nu}$$

se tiene

$$\left[g_{\mu\nu} \partial^\mu \partial^\nu - \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \right] \psi = 0$$

$$\left[\partial_\nu \partial^\nu - \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \right] \psi = 0$$

$$\left[\square^2 - \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \right] \psi = 0$$

La cual se aplica a cada una de las cuatro componentes

$$\left[\square^2 - \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \right] \begin{pmatrix} \psi_1(x) \\ \psi_2(x) \\ \psi_3(x) \\ \psi_4(x) \end{pmatrix} = 0$$