

MÉTODOS DE APROXIMACIÓN

- habemos solubles en cuántica hay 2: el oscilador armónico y el átomo de hidrógeno.
- Hay métodos de aproximación, que dan soluciones analíticas (NO numéricas) aproximadas.

TEORÍA DE PERTURBACIONES ESTACIONARIAS

• Sean un Hamiltoniano $H = H_0 + W$, con:

• H_0 soluble: se la solución de $H_0 |\psi_n^0\rangle = E_n^0 |\psi_n^0\rangle$

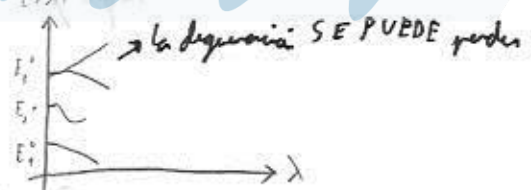
• W es una perturbación: $W \ll H_0$. Pequeño al sentido:

$$|\langle \psi_m | W | \psi_n \rangle| \ll |E_n - E_m|$$

• Escribe $H = H_0 + \lambda \hat{W}$, con: $\lambda \in \mathbb{R}$, λ pequeño

$\lambda \hat{W} = W$ cuando $\lambda = 1$

Me interesa resolver $H(\lambda) |\psi(\lambda)\rangle = E(\lambda) |\psi(\lambda)\rangle$ (si $\lambda=0$, $E = E_n^0$)



• Desarrollo en serie:

$$E(\lambda) = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \dots + \lambda^q E_q + \dots$$

$$|\psi(\lambda)\rangle = |0\rangle + \lambda |1\rangle + \lambda^2 |2\rangle + \dots + \lambda^q |q\rangle + \dots$$

así: $(H_0 + \lambda \hat{W}) \left(\sum_{q=0}^{\infty} \lambda^q |q\rangle \right) = \left(\sum_{q=0}^{\infty} \lambda^q E_q \right) \left(\sum_{q=0}^{\infty} \lambda^q |q\rangle \right) \quad \forall \lambda$

por lo que igualamos ambas series:

$q=0$: $H_0 |0\rangle = E_0 |0\rangle$ (1) \rightarrow Sin perturbación

$q=1$: $H_0 |1\rangle + \hat{W} |0\rangle = E_0 |1\rangle + E_1 |0\rangle$

$(H_0 - E_1) |1\rangle + (\hat{W} - E_1) |0\rangle = 0$ (2)

$q=2$:

$$H_0 |2\rangle + \hat{W} |1\rangle = \epsilon_0 |2\rangle + \epsilon_1 |1\rangle + \epsilon_2 |0\rangle$$

$$(H_0 - \epsilon_0) |2\rangle + (\hat{W} - \epsilon_1) |1\rangle - \epsilon_2 |0\rangle = 0 \quad (3)$$

Como $|\psi(\lambda)\rangle$ está definido, sabemos que multiplicamos, exigindo coerência:

$$\langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle = 1 \rightarrow \text{Módulo}$$

$$\langle 0 | \psi(\lambda) \rangle \in \mathbb{R} \rightarrow \text{Fase}$$

para qualquer ordem. (a consistência se pede $\forall \lambda$)

$$\cdot \text{Ordem 0: } |\psi(\lambda)\rangle = |0\rangle \Rightarrow \langle 0 | 0 \rangle = 1 \quad (4)$$

$$\cdot \text{Ordem 1: } |\psi(\lambda)\rangle = |0\rangle + \lambda |1\rangle \Rightarrow [\langle 0 | + \lambda \langle 1 |] [|0\rangle + \lambda |1\rangle] =$$

$$= \langle 0 | 0 \rangle + \lambda [\langle 0 | 1 \rangle + \langle 1 | 0 \rangle] +$$

$$= 1$$

$$\text{Como } \langle 0 | 0 \rangle = 1 \Rightarrow \langle 0 | 1 \rangle + \langle 1 | 0 \rangle = 0$$

$$\text{hipótese } \langle 0 | \psi(\lambda) \rangle \in \mathbb{R} \Rightarrow \langle 0 | 1 \rangle \in \mathbb{R}$$

$$\langle 1 | 0 \rangle = \langle 0 | 1 \rangle \Rightarrow \langle 0 | 1 \rangle = 0$$

$$\cdot \text{Ordem 2: } 1 = [\langle 0 | + \lambda \langle 1 | + \lambda^2 \langle 2 |] [|0\rangle + \lambda |1\rangle + \lambda^2 |2\rangle] =$$

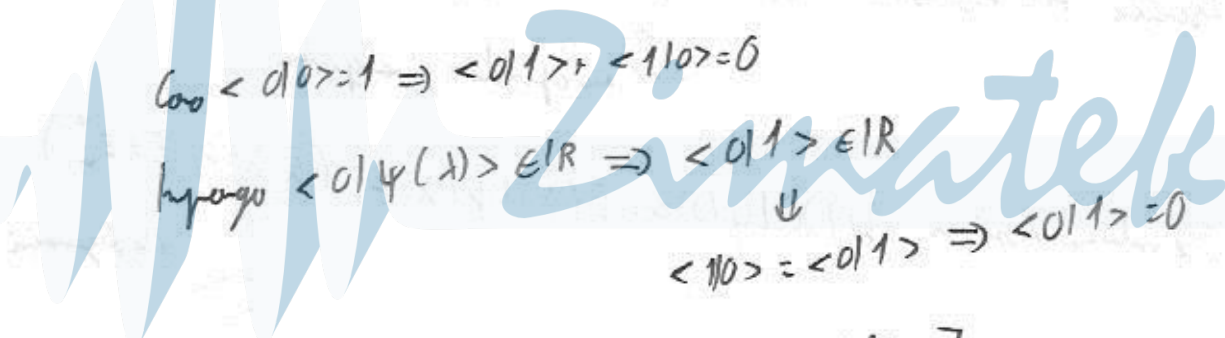
$$= \langle 0 | 0 \rangle + \lambda [\langle 0 | 1 \rangle + \langle 1 | 0 \rangle] + \lambda^2 [\langle 0 | 2 \rangle + \langle 1 | 1 \rangle + \langle 2 | 0 \rangle] + (\lambda^2)^2$$

$$\Downarrow$$
$$\langle 1 | 1 \rangle + \langle 0 | 2 \rangle + \langle 2 | 0 \rangle = 0$$

$$\cdot \langle 0 | \psi(\lambda) \rangle \in \mathbb{R} \Rightarrow \langle 0 | 2 \rangle \in \mathbb{R}$$

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

$\alpha(\lambda^2) =$
 \downarrow
Estágio
 \cup
relação



Por (1), es inmediato que $|0\rangle = |\psi_n\rangle$

$$\xi = E_n^0$$

Distinguimos dos casos:

E_n^0 no es degenerado:

$$\text{por (1), } (H_0 - E_n^0)|1\rangle + (\hat{W} - \xi_1)|\psi_n\rangle = 0$$

reto $\langle \psi_n |$:

$$\langle \psi_n | (H_0 - E_n^0) |1\rangle + \langle \psi_n | (\hat{W} - \xi_1) |\psi_n\rangle = 0$$

$$\text{Como } H_0 |\psi_n\rangle = E_n^0 |\psi_n\rangle; \downarrow \begin{matrix} \text{Forma} \\ \text{conjugada} \\ \text{hermitica} \end{matrix} \langle \psi_n | H_0 = E_n^0 \langle \psi_n | \Rightarrow \langle \psi_n | (H_0 - E_n^0) = 0$$

Así, el primer sumando es 0: $\langle \psi_n | \hat{W} | \psi_n \rangle - \langle \psi_n | \xi_1 | \psi_n \rangle = 0$

$$\xi_1 = \langle \psi_n | \hat{W} | \psi_n \rangle$$

Zimatek

Así, $E_n(\lambda) = E_n^0 + \langle \psi_n | \hat{W} | \psi_n \rangle + O(\lambda^2)$: a 1ª orden, a la energía se le suma $\langle \psi_n | \hat{W} | \psi_n \rangle$

\downarrow
 $\lambda \hat{W} = \hat{W}$

(nótese que estoy despreciando los elementos extradiagonales de \hat{W})

Vamos a conseguir el ket:

$$(H_0 - E_n^0)|1\rangle + (\hat{W} - \xi_1)|\psi_n\rangle = 0$$

$$\langle \psi_t^i | (H_0 - E_n^0) |1\rangle + \langle \psi_t^i | \hat{W} - \xi_1 | \psi_n \rangle = 0, \text{ con } t \neq n \text{ (problema degenerado)}$$

Como $H_0 |\psi_t^i\rangle = E_t^0 |\psi_t^i\rangle$,

$$\langle \psi_t^i | 1 \rangle [E_t^0 - E_n^0] + \langle \psi_t^i | \hat{W} | \psi_n \rangle = 0$$

$$\downarrow \langle \psi_t^i | \xi_1 | \psi_n \rangle = 0 \text{ por ortogonalidad } \xi_1 = \langle \psi_n | \psi_n \rangle$$

$$\langle \psi_r^i | 1 \rangle = \frac{\langle \psi_r^i | \hat{W} | \psi_n \rangle}{E_n^0 - E_r^0} \quad : \text{ esto es la componente del ket } |1\rangle \text{ a la base de autoestados } (r \neq n)$$

$$|1\rangle = \mathbb{I} |1\rangle = \sum_{r \neq n} |\psi_r^i\rangle \langle \psi_r^i | 1 \rangle$$

Como $\langle 0 | 1 \rangle = 0$, el término $r=n$ se anula, y:

$$|1\rangle = \sum_{r \neq n} \sum_i \frac{\langle \psi_r^i | \hat{W} | \psi_n \rangle}{E_n^0 - E_r^0} |\psi_r^i\rangle$$

$$\text{Así, } |\psi(\lambda)\rangle = |\psi_n\rangle + \sum_{r \neq n} \sum_i \frac{\langle \psi_r^i | \hat{W} | \psi_n \rangle}{E_n^0 - E_r^0} |\psi_r^i\rangle + O(\lambda^2)$$

↓
Aquí se ve el interés de W pequeño

• Vamos a orden 2. Por (b):

$$(H_0 - E_n^0) |2\rangle + (\hat{W} - \epsilon_1) |1\rangle - \epsilon_2 |\psi_n\rangle = 0$$

Multipliquemos por $\langle \psi_n |$:

$$0 + \langle \psi_n | \hat{W} - \epsilon_1 | 1 \rangle - \epsilon_2 \cdot 1 = 0$$

$$\epsilon_2 = \langle \psi_n | \hat{W} | 1 \rangle - \langle \psi_n | \epsilon_1 | 1 \rangle$$

$$\epsilon_1 \langle \psi_n | 1 \rangle = 0$$

$$\epsilon_2 = \sum_{r \neq n} \sum_i \frac{\langle \psi_n | \hat{W} | \psi_r^i \rangle \langle \psi_r^i | \hat{W} | \psi_n \rangle}{E_n^0 - E_r^0}$$

$$\epsilon_2 = \sum_{r \neq n} \sum_i \frac{|\langle \psi_r^i | \hat{W} | \psi_n \rangle|^2}{E_n^0 - E_r^0}$$

A 2º orden:

$$E_n(\lambda) = E_n^0 + \langle \psi_n | \hat{W} | \psi_n \rangle + \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{|\langle \psi_p^i | \hat{W} | \psi_n \rangle|^2}{E_n^0 - E_p^0} + O(\lambda^3)$$

E donde está, solo se cambia el término donde vale 0

No calculamos el ket porque no nos interesa la conexión a 3º orden a la energía.

Matricialmente, estoy sumando toda los términos de la columna (o de la fila, da igual)
transponer

Para estimar el error, llevo ΔE al menos de $|E_n^0 - E_p^0|$

$$\Delta E \leq |E_n^0 - E_p^0|$$

$$|\epsilon_2| \leq \frac{1}{\Delta E} \sum_{p \neq n} \sum_i |\langle \psi_p^i | \hat{W} | \psi_n \rangle|^2$$

$$|\epsilon_2| = \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{|\langle \psi_p^i | \hat{W} | \psi_n \rangle|^2}{E_n^0 - E_p^0}$$

Así, $|\epsilon_2| \leq \frac{1}{\Delta E} \sum_{p \neq n} \sum_i \langle \psi_n | \hat{W} | \psi_p^i \rangle \langle \psi_p^i | \hat{W} | \psi_n \rangle = \frac{1}{\Delta E} \langle \psi_n | \hat{W} | \underbrace{\sum_{p \neq n} \sum_i |\psi_p^i\rangle \langle \psi_p^i|}_{1 - |\psi_n\rangle \langle \psi_n|} | \psi_n \rangle$

$$|\hat{W} | \psi_n \rangle = \frac{1}{\Delta E} [\langle \psi_n | \hat{W}^2 | \psi_n \rangle - \langle \psi_n | \hat{W} | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \hat{W} | \psi_n \rangle] =$$

$$= \frac{1}{\Delta E} [\langle \psi_n | \hat{W}^2 | \psi_n \rangle - \langle \psi_n | \hat{W} | \psi_n \rangle^2] = \frac{1}{\Delta E} (\Delta \hat{W})^2$$

Por tanto, el error E_2 vale:

$$E_2 \leq \frac{(\Delta W)^2}{\Delta E}, \text{ con } \begin{cases} \Delta W \text{ la incertidumbre en } W \text{ para el estado } |\psi_n\rangle \\ \Delta E \text{ el mínimo de } |E_n^0 - E_p^0| \end{cases}$$

concerniente al 2º orden

Para $\langle n+3 | a x^3 | n \rangle$, sólo está $a^\dagger a^\dagger a^\dagger$:

$$a \langle n+3 | x^3 | n \rangle \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{3/2} a \sqrt{n+1} \langle n+3 | a^\dagger a^\dagger | n+1 \rangle =$$

$$\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{3/2} a \sqrt{(n+1)(n+2)} \langle n+3 | a^\dagger | n+2 \rangle = a \sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)} \langle n+3 | n+3 \rangle \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{3/2}$$

$$A_{n, n+3} | \langle n+3 | a x^3 | n \rangle |^2 = a^2 (n+1)(n+2)(n+3) \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^3$$

$$E_n - E_{n+3} = \left(n + \frac{1}{2} - n - 3 - \frac{1}{2}\right) \hbar \omega = -3 \hbar \omega$$

Por tanto, tengo un término

$$- \frac{a^2 (n+1)(n+2)(n+3) \hbar^2}{3 \omega^4 (2m)^3}$$

$\langle n+1 | a x^3 | n \rangle$ contribuye $a^\dagger a$, $a^\dagger a a^\dagger$ y $a a^\dagger a$

$$a \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{3/2} \left[\sqrt{n \cdot n \cdot (n+1)} + \sqrt{(n+1)(n+1)(n+1)} + \sqrt{(n+1)(n+2)(n+2)} \right]$$

$$E_n - E_{n+1} = -\hbar \omega$$

sale

$$- \frac{a^2 \hbar^2 \left[n \sqrt{n+1} + (n+1)^{3/2} + (n+2) \sqrt{n+1} \right]^2}{\omega^4 (2m)^3}$$

Al final del todo, queda

$$\lambda E_2 = a^2 \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^3 \left[\frac{(n+3)(n+2)(n+1)}{-3 \hbar \omega} + \frac{9(n+1)^3}{-\hbar \omega} + \frac{9n^3}{\hbar \omega} + \frac{n(n-1)(n-2)}{3 \hbar \omega} \right]$$

Ejercicio: hacer con un término perturbativo de x^4 (a 1º orden)

Vayamos al caso degenerado:

$$U_0 |\psi_n^i\rangle = E_n^0 |\psi_n^i\rangle \Rightarrow \text{aquí no podemos decir } |0\rangle = |\psi_n\rangle !!$$

$$\text{En general, } |0\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} c_i |\psi_n^i\rangle$$

$$(U_0 - E_0) |1\rangle = (\hat{W} - \epsilon_1) |0\rangle = 0$$

$$\langle \psi_n^i | U_0 - E_0 |1\rangle + \langle \psi_n^i | \hat{W} - \epsilon_1 |0\rangle = 0$$

$$\Downarrow$$
$$\langle \psi_n^i | \hat{W} |0\rangle = \epsilon_1 \langle \psi_n^i |0\rangle. \text{ Introducimos la identidad}$$

$$1 = \sum_{t,j} |\psi_t^j\rangle \langle \psi_t^j| \Rightarrow \sum_{t,j} \langle \psi_n^i | \hat{W} | \psi_t^j \rangle \underbrace{\langle \psi_t^j |0\rangle}_{\neq 0 \text{ si } t=n} = \epsilon_1 \langle \psi_n^i |0\rangle$$

$$\sum_j \langle \psi_n^i | \hat{W} | \psi_n^j \rangle \langle \psi_n^j |0\rangle = \sum_j \hat{W}_{ij} \langle \psi_n^j |0\rangle = \epsilon_1 \langle \psi_n^i |0\rangle$$

Buscamos \hat{W} tal satis \hat{W}_{ij} , de dimen $g_n \times g_n$, hermitica

$$\hat{W}^{(n)} |0\rangle = \epsilon_1 |0\rangle$$

\Downarrow

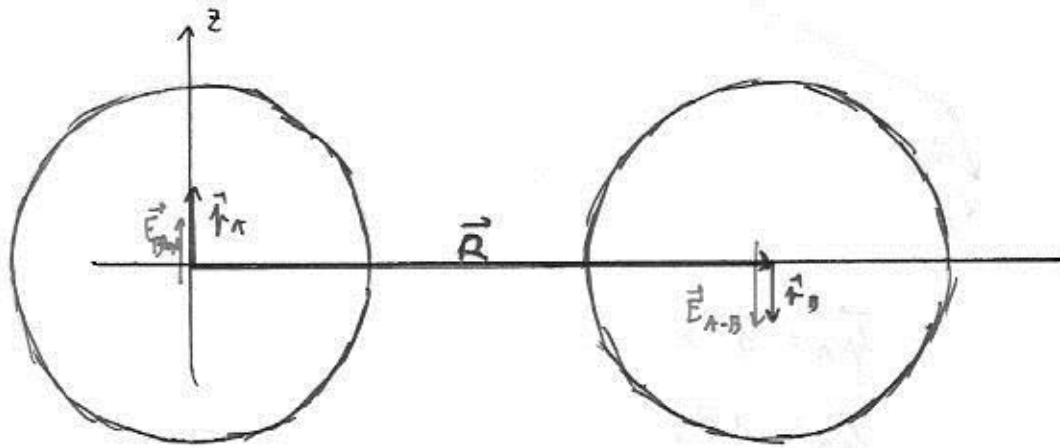
Los correcciones de la energía son los autovalores de $\hat{W}^{(n)}$, y las correcciones de los kets los autovectores

y nos quedan a 1^{er} orden.

Aquí se ve que la perturbación puede romper la degeneración.

FUERZAS DE VAN DER WAALS

- Aparecen entre átomos sin enlace químico (muy separados, o gases nobles).
- Hagamos un modelito sencillo simple. Sea dos átomos de hidrógeno a su estado fundamental. (estados \vec{E} puros)



- Si la nube electrónica de uno de los átomos fluctúa, aparece un campo eléctrico que induce un momento dipolar en el otro \Rightarrow aparece \vec{E} en el primo \Rightarrow aparece \vec{E} en el primo ($\vec{E} = -\vec{p} \cdot \vec{E}$)
 \Downarrow
 Hay una interacción entre estos dos átomos

- Esta energía vale $\vec{p} \cdot \vec{E}$:

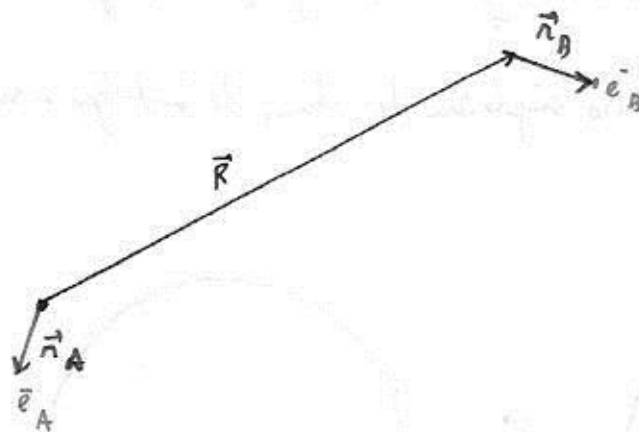
$$\vec{E}_{A-B} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R^3} \left[\vec{p}_A - 3\frac{\vec{p}_A \cdot \vec{R}}{R^2} \vec{R} \right] = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{p_A}{R^3} \hat{m}_z$$

entonces, $\vec{p}_B = \alpha \vec{E}_{A-B} = -\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \frac{p_A}{R^3} \hat{m}_z$

análogamente: $\vec{E}_{B-A} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{p}_B}{R^3} = \frac{\alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\vec{p}_A}{R^6}$

Así, la energía $\Delta E = -\frac{\alpha p_A^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{R^6} = -\frac{C}{R^6} \Rightarrow$ Una interacción atractiva, y MUY DÉBIL

Vamos al tratamiento cuántico riguroso:



$$\vec{p}_A = q \vec{n}_A$$

$$\vec{p}_B = q \vec{n}_B$$

$$\vec{E}_B = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{R^3} \left[\vec{p}_A - 3 \frac{\vec{p}_A \cdot \vec{n}}{n^2} \vec{n} \right] = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R^3} \left[\vec{p}_A - 3(\vec{p}_A \cdot \hat{n}_R) \hat{n}_R \right]$$

Por lo que la energía vale:

$$W_{\text{dipol}} = -\vec{p}_B \cdot \vec{E}_A = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R^3} \left[\vec{p}_A \cdot \vec{p}_B - 3(\vec{p}_A \cdot \hat{n}_R)(\vec{p}_B \cdot \hat{n}_R) \right] =$$

$$= \underbrace{\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}}_{\text{"}d^2\text{"}} \frac{1}{R^3} \left[\vec{n}_A \cdot \vec{n}_B - 3(\vec{n}_A \cdot \hat{n}_R)(\vec{n}_B \cdot \hat{n}_R) \right]$$

Consider, sin pérdida de generalidad, $\hat{n}_R = \hat{n}_z$:

$$W_{\text{dipol}} = \frac{e^2}{R^3} \left[x_A x_B + y_A y_B - 2z_A z_B \right] \quad (\text{donde } R \text{ es, el resto son operadores})$$

Esto se puede pasar al lenguaje de operadores, y W_{dipol} es la perturbación:

$$H = \underbrace{H_{0A} + H_{0B}}_{\text{Hamiltoniano del sistema de los átomos}} + W_{\text{dipol}} \quad \text{donde } H_0$$

H_0 lo sé resolver:

$$|n l m\rangle \otimes |n' l' m'\rangle \equiv |n l m, n' l' m'\rangle$$

$$H_0 |n l m, n' l' m'\rangle = (E_{0A} + E_{0B}) |n l m, n' l' m'\rangle$$

• Vamos a la conexión del nivel fundamental, de energía $-2E_z$ ($E_z = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2}$).

• No es degenerado (sólo vale el estado $|100, 100\rangle$)

• A orden 1, la conexión es:

$$E_1 = \langle 100, 100 | W_{dd} | 100, 100 \rangle =$$

$$= \frac{e^2}{R^3} \left[\langle 100, 100 | x_A x_B | 100, 100 \rangle + \langle 100, 100 | y_A y_B | 100, 100 \rangle - 2 \langle 100, 100 | z_A z_B | 100, 100 \rangle \right]$$

ahora, $\langle 100, 100 | x_A x_B | 100, 100 \rangle = \langle 100 | x_A | 100 \rangle \langle 100 | x_B | 100 \rangle = 0$ por la simetría

del estado $|100\rangle \Rightarrow E_1 = 0$

• A orden 2, tenemos:

$$E_2 = \sum_{\substack{n l m \\ n' l' m'}} \frac{|\langle n l m, n' l' m' | W_{dd} | 100, 100 \rangle|^2}{-2E_z - E_n - E_{n'}} \quad \text{(excluye el } n'=1 \text{)}$$

(nótese que a los sumandos
también estados no ligados)

propiedades cualitativas:

• W_{dd} varía como $\frac{1}{R^3} \Rightarrow E_2$ varía como $\frac{1}{R^6}$

• El denominador es siempre negativo (para E_z a la energía mínima) $\Rightarrow E_2 = -\frac{C}{R^6}$

(algo extraño y de contra-intuición)

• Vamos intentar estimar C .

- Para estados ligados, $E_n = -\frac{E_z}{n^2} \Rightarrow$ no cambia los estados ligados.

- Para estados no ligados, consideramos en términos de cualquier $\langle n l m | x | 100 \rangle =$

$$= \int \psi_{nlm}^*(\vec{r}) x \psi_{100}(\vec{r}) d\vec{r}$$

en esfericas:

$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

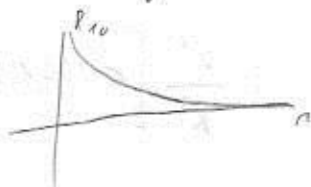
$$d\vec{x} = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

$$\Psi_{nlm}(\vec{r}) = \frac{1}{r} u_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi), \text{ con } u_{nl} \text{ solución de}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \underbrace{V(r)}_{\substack{V(r) = \frac{e^2 Z_1 Z_2 \hbar^2}{2\mu r^2} \\ \text{Poisson}} \right] u_{nl} = E_{nl} u_{nl}$$

para $E > 0$, se nos da mediante integrales, y oscila más en regiones E

$$\Psi_{100}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} R_{10}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$



por tanto,

$$\langle n'l'm' | x | 100 \rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int \frac{1}{r} u_{n'l'm'}(\vec{r}) \cdot x \cdot r^2 \cdot R_{10}(r) dr \int Y_l^{m'}(\theta, \varphi) r^2 \sin \theta \cos \varphi d\theta d\varphi$$

Tengo algo que oscila rápidamente por una exponencial: esto = 0

de esta manera, se cancelan los términos continuos e los sumas.

$$-E_2 \sim \sum_{\substack{n'l'm' \\ n''l''m''}} \frac{\langle n'l'm' | W_{dd} | n''l''m'' \rangle}{-2E_2}; \text{ donde sólo sumo sobre los puntos discretos}$$

$$C \sim \frac{e^4}{2E_2} \sum_{\substack{n'l'm' \\ n''l''m''}} |\langle n'l'm' | W_{dd} | 100, 100 \rangle|^2$$

$$\text{con } W_{dd} = x_1 x_0 + y_1 y_0 - 2z_1 z_0$$

- Puedo hacer la suma:

Es esta suma también está incluida los contornos (su contribución al momento es 0)

$$C \approx \frac{e^4}{2E_2} \sum_{\substack{n'l'm' \\ n''l''m''}} \langle 100, 100 | W_{dd}' | n'l'm' \rangle \langle n'l'm', n''l''m'' | W_{dd}' | 100, 100 \rangle =$$

$$= \frac{e^4}{2E_2} \langle 100, 100 | W_{dd}' | \underbrace{\sum_{\substack{n'l'm' \\ n''l''m''}} | n'l'm', n''l''m'' \rangle \langle n'l'm', n''l''m'' | }_{1 - |100, 100\rangle \langle 100, 100|} | W_{dd}' | 100, 100 \rangle =$$

$$= \frac{e^4}{2E_2} \left[\langle 100, 100 | W_{dd}'^2 | 100, 100 \rangle - \underbrace{\langle 100, 100 | 100, 100 \rangle}_{0 \text{ (voto } E_1)} \underbrace{\langle 100, 100 | 100, 100 \rangle}_{0'} \right]$$

ahora, en $W_{dd}'^2$ los términos cruzados se van a valores nulos

- Así, $C \approx \frac{e^4}{2E_2} \langle 100, 100 | x_A^2 x_B^2 + y_A^2 y_B^2 + 4z_A^2 z_B^2 | 100, 100 \rangle$

Por simetría, $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle r^2 \rangle$

Ahora, $\langle r^2 \rangle = \int \Psi_{100}^*(\vec{r}) r^2 \Psi_{100}(\vec{r}) d\vec{r} = \int R_{10}^2 r^4 dr = \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty e^{-\frac{2r}{a_0}} r^4 dr =$

↳ punto de máxima probabilidad
de 1

$$= 3a_0^2$$

Así, $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle = a_0^2$

Por tanto, $C \approx \frac{e^4}{2E_2} [a_0^4 + a_0^4 + 4a_0^4] = \frac{e^4}{2E_2} 6a_0^4$

- Reemplazando constantes: $a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2}$
 $E_2 = \frac{m e^4}{2\hbar^2}$

$$\lambda^2 \epsilon_2 \approx -6 \frac{e^2}{R} \left(\frac{a_0}{R} \right)^5$$

↳ término pequeño

$$\lambda^2 \epsilon_2 \approx -\frac{C}{R^6}; C \approx 6e^2 a_0^5$$

• Nos planteamos atacar el primer estado excitado a modo de los átomos. Aquí hay degeneración:

$$\begin{array}{ll} |100, 200\rangle & |200, 100\rangle \\ |100, 21m\rangle & |21m, 100\rangle \\ m = -1, 0, 1 \end{array}$$

degeneración 8.

Hay que diagonalizar una matriz 8×8 para el operador $W_{dd} = \frac{e^2}{R^3} [x_A x_B + y_A y_B - 2z_A z_B]$

• Hay unas reglas (reglas de selección) que simplifiquen esto.

REGLAS DE SELECCIÓN DE LOS ELEMENTOS DE MATRIZ DE OPERADORES DE POSICIÓN ENTRE AUTOESTADOS DEL ÁTOMO DE HIDRÓGENO

• Queremos ver cuándo es $\langle nlm | z | n'l'm' \rangle = 0$

$$\begin{aligned} \langle nlm | z | n'l'm' \rangle &= \int d\vec{r} \psi_{nlm}^*(\vec{r}) z \psi_{n'l'm'}(\vec{r}) = \\ &= \int_0^\infty dr R_{nl}(r) r^3 R_{n'l'}(r) \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \underbrace{\sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_l^m(\theta)}_{\cos\theta} Y_{l'}^{m'}(\theta, \varphi) Y_{l'}^{m'}(\theta, \varphi) \end{aligned}$$

La parte que se va a anular es la angular:

$$Y_l^m = (-1)^m Y_l^{-m}$$

$$Y_l^m = F_l^m(\theta) e^{im\varphi}$$

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{i(m'-m)\varphi} F_l^m(\theta) Y_1^0(\theta) F_{l'}^{m'}(\theta) \sin\theta d\theta d\varphi$$

$\neq 0$ sólo si $m = m'$

$$\text{Como } m = m', \text{ luego } \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_l^{-m}(\theta, \varphi) Y_1^0(\theta) Y_l^m(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi$$

ahora, si la suma de los m es 0, la integral es $\neq 0$ solo si $l' = l \pm 1$ (viceversa, es una propiedad de los armónicos esféricos).

Entonces:

$$\langle n l m | z | n' l' m' \rangle \neq 0 \Leftrightarrow \begin{cases} \Delta m = 0 \\ \Delta l = \pm 1 \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{(debe cumplirse AMBAS condiciones)} \\ z, \text{ no } z^2 \end{array}$$

Usar que hacer lo mismo para

$$x = r \sin \theta \cos \varphi = r \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \left[Y_1^{-1} - Y_1^1 \right]$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi = i r \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \left[Y_1^{-1} + Y_1^1 \right]$$

para x , teóricamente en la parte angular $\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_l^{m'}(\theta, \varphi) Y_l^1(\theta, \varphi) Y_l^{m'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi$

haciendo exactamente el mismo procedimiento que para z , se llega:

$$Y_1^1: m' = m - 1$$

$$Y_1^{-1}: m' = m + 1$$

$$\langle n l m | x | n' l' m' \rangle \neq 0 \Leftrightarrow \begin{cases} \Delta m = \pm 1 \\ \Delta l = \pm 1 \end{cases}$$

(si no se cumplen ambas condiciones, los dos sumandos son números nulos)

para y :

$$\langle n l m | y | n' l' m' \rangle \neq 0 \Leftrightarrow \begin{cases} \Delta m = \pm 1 \\ \Delta l = \pm 1 \end{cases}$$

Ersteres wieder:

$$\begin{array}{l} \underline{g=2} \\ \underline{g=1} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}} [|100, 211\rangle + |211, 100\rangle] \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [|100, 21-1\rangle + |21-1, 100\rangle] \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [|100, 210\rangle + |210, 100\rangle] \end{array} \right.$$

$$\underline{g=8} \quad \underline{g=2} \quad |100, 200\rangle, |200, 100\rangle$$
$$\underline{g=1} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [|100, 210\rangle - |210, 100\rangle]$$

$$\underline{g=2} \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}} [|100, 211\rangle - |211, 100\rangle] \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [|100, 21-1\rangle - |21-1, 100\rangle] \end{array} \right.$$



Zimatek

Los elementos de mi base son:

$$\langle 100, 200 \rangle$$

$$\langle 100, 21-1 \rangle_{6,7,8}$$

$$\langle 100, 210 \rangle_{6,7,8}$$

$$\langle 100, 211 \rangle_{6,7,8}$$

$$\langle 1200, 100 \rangle$$

$$\langle 121-1, 100 \rangle_{2,3,4}$$

$$\langle 1210, 100 \rangle_{2,3,4}$$

$$\langle 1211, 100 \rangle_{2,3,4}$$

Voy a ordenarla de nuevo inteligente para que aquellos $\neq 0$ ($\Delta P = \pm 1$) queden al lado

$$\{ \langle 100, 200 \rangle, \langle 1200, 100 \rangle, \langle 100, 21-1 \rangle, \langle 100, 210 \rangle, \langle 100, 211 \rangle, \langle 121-1, 100 \rangle, \langle 1210, 100 \rangle, \langle 1211, 100 \rangle \}$$

Voy por filas y trabajo por columnas

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & & & \end{pmatrix}$$

B
B^T

Voy a por el bloque 3x3

$$B = \begin{pmatrix} \langle 100, 21-1 | W_{dd} | 21-1, 100 \rangle & \langle 100 | 21-1 | W_{dd} | 210, 100 \rangle & \langle 100, 21-1 | W_{dd} | 211, 100 \rangle \\ \langle 100, 210 | W_{dd} | 21-1, 100 \rangle & \langle 100, 210 | W_{dd} | 210, 100 \rangle & \langle 100, 210 | W_{dd} | 211, 100 \rangle \\ \langle 100, 211 | W_{dd} | 21-1, 100 \rangle & \langle 100, 211 | W_{dd} | 210, 100 \rangle & \langle 100, 211 | W_{dd} | 211, 100 \rangle \end{pmatrix}$$

$\cdot \langle 100, 21-1 | W_{dd} | 21-1, 100 \rangle$

$$\langle 100 | X_A | 21-1 \rangle = \frac{2}{a_0^{3/2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{(2a_0)^{3/2}} \cdot \frac{1}{a_0} \int_0^\infty e^{-\frac{r}{a_0}} r e^{-\frac{r}{2a_0}} r^2 dr \int \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \cdot \sqrt{\frac{3}{8\pi}}$$

$$\int_0^{2\pi} d\theta \int_0^\pi \underbrace{e^{-i\varphi} \cos\varphi}_{\frac{1}{2} [e^{-i\varphi} + e^{i\varphi}]} d\varphi = \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot \frac{1}{a_0^4} \int_0^\infty r^4 e^{-\frac{3r}{2a_0}} dr \int_0^\pi \sqrt{\frac{3}{32\pi}} r^2 \sin\theta d\theta \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$\frac{1}{2} [1 + e^{-2\varphi}]$
 (Integral da 0)

$$= \frac{1}{8a_0^4} \int_0^\infty r^4 e^{-\frac{3r}{2a_0}} dr \int_0^\pi r^2 \sin\theta d\theta = \frac{16}{81} \pi a_0$$

$\frac{256}{81} a_0^5$ $\pi^{3/2}$

$\cdot \langle 21-1 | X_B | 100 \rangle = \langle 100 | X_B | 21-1 \rangle^* = \frac{16}{81} \pi a_0$

$\cdot \langle 100 | Y_A | 21-1 \rangle = \frac{16}{81i} \pi a_0 \cdot \cos \langle 21-1 | Y_A | 100 \rangle = -\frac{16}{81i} \pi a_0$, multiplicado
 da no d'isso e x

Sol. da integral e y:

$$\int_0^\pi e^{-i\varphi} \sin\varphi d\varphi = \frac{1}{2i} [e^{-i\varphi} \cdot (-\cos\varphi)]_0^\pi = \frac{1}{2i} [1 - e^{-2i\varphi}]$$

(Integral da 0)

• Lortín en Z e en A ($\Delta m \neq 0$)

$\cdot \langle 100 | 21-1 | W_{dd} | 21-1, 100 \rangle = \frac{256}{6561} \pi^2 a_0^2 \cdot 2 \cdot \frac{e^2}{R^3} = \frac{512}{6561} \pi^2 a_0^2 \frac{e^2}{R^3}$

$\cdot \langle 100, 21-1 | W_{dd} | 210, 100 \rangle = 0$ porque lortín e a se en A ($\Delta l = 0$)

$\cdot \langle 100, 21-1 | W_{dd} | 211, 100 \rangle$. Lortín en B los cosen. En A no va cambiar el signo ($Y_{2,1}$). Los integrales e θ son iguales, pero en φ tipo $\int_0^\pi e^{i\varphi} \cos\varphi d\varphi$, y cambiando a y $\Rightarrow \langle 100, 21-1 | W_{dd} | 211, 100 \rangle = -\frac{512}{6561} \pi^2 a_0^2 \frac{e^2}{R^3}$

$\frac{1}{2} [e^{i\varphi} \cos\varphi]_0^\pi$
 (Integral da 0)

$$\cdot \langle 100, 210 | W_{dd} | 21^{-1}, 100 \rangle = 0 \text{ (Los términos en B se van porque } \Delta l = 0)$$

$$\cdot \langle 100, 210 | W_{dd} | 210, 100 \rangle = 0 \quad \rightarrow \underline{\text{NO}} \text{ (} \Delta l \neq 0 \text{!!!)}$$

$$\cdot \langle 100, 210 | W_{dd} | 211, 100 \rangle = 0 \quad \text{"}$$

$$\cdot \langle 100, 211 | W_{dd} | 21^{-1}, 100 \rangle \text{ Los términos en A los cancelo. En B solo se cambia el signo:}$$

$$- \frac{512}{6561} \pi^2 a_0^2 \frac{e^2}{R^3}$$

$$\cdot \langle 100, 211 | W_{dd} | 210, 100 \rangle = 0 \text{ (Los términos en A se van porque } \Delta l = 0)$$

$$\cdot \langle 100, 211 | W_{dd} | 211, 100 \rangle \text{ . Tampoco hay de signo tanto en A como en B:}$$

$$\frac{512}{6561} \pi^2 a_0^2 \frac{e^2}{R^3}$$

Si cambio el orden de la base en $\{ |21^{-1}, 100\rangle, |211, 100\rangle, |210, 100\rangle \}$, queda

$$\frac{512}{6561} \pi^2 a_0^2 \frac{e^2}{R^3} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$\equiv \frac{C}{R^3}$

Entonces, queda llenar $|211, 100\rangle$ de este:

$$\frac{C}{R^3} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

EFEECTO STARK

• Efecto interacción de un átomo con un campo eléctrico.

$$W_E = -q \vec{r} \cdot \vec{E}$$

\vec{r} punto dipolo del átomo

Si \vec{E} va según z :

$$W_E = -q E z$$

$n=1 \Rightarrow |100\rangle$, que no es degenerado

$$\chi E_1 = \langle 100 | -q E z | 100 \rangle = -q E \langle 100 | z | 100 \rangle = 0$$

no hay corrección a 1^{er} orden, lo cual es lógico porque, por simetría, la perturbación en E y $-E$ debe ser la misma

$$\chi^2 E_2 = q^2 E^2 \sum_{\substack{n \neq 1 \\ n, l, m}} \frac{|\langle n l m | z | 100 \rangle|^2}{E_1 - E_n} = q^2 E^2 \sum_{\substack{n \neq 1 \\ n}} \frac{|\langle n 1 0 | z | 100 \rangle|^2}{E_1 - E_n}$$

$l=0$
 $l=1$ (100)

es negativo porque el denominador lo es, y acrobático con el campo.

Me interesa calcular \vec{P} para el estado perturbado ($\vec{P} = \langle \psi | q \vec{r} | \psi \rangle$)

$$|\psi\rangle = |100\rangle + \sum_{r \neq n} \sum_i \frac{\langle 1r^i | W | 100 \rangle}{E_n - E_r^i} |1r^i\rangle =$$

$$= |100\rangle - q E \sum_{n \neq 1} \frac{\langle n 1 0 | z | 100 \rangle}{E_1 - E_n} |n 1 0\rangle$$

$$\text{entonces } \vec{P} = \left[\langle 100 | -q E \sum_{n \neq 1} \frac{\langle 100 | z | n 1 0 \rangle}{E_1 - E_n} \langle n 1 0 | \right] q \vec{r} \left[|100\rangle - q E \sum_{n \neq 1} \frac{\langle n 1 0 | z | 100 \rangle}{E_1 - E_n} |n 1 0\rangle \right]$$

$$\vec{P} = -q^2 E \left[\sum_{n \neq 1} \frac{\langle n 1 0 | z | 100 \rangle \langle 100 | \vec{r} | n 1 0 \rangle}{E_1 - E_n} + \sum_{n \neq 1} \frac{\langle 100 | z | n 1 0 \rangle \langle n 1 0 | \vec{r} | 100 \rangle}{E_1 - E_n} \right] \text{, donde}$$

se ha usado la traza $q^2 E^2 \frac{\langle 100 | z | n 1 0 \rangle^2}{E_1 - E_n^2}$ para estar a T de perturbación y así, por hermiticidad, se sigue

justando:

$$\vec{P} = -q^2 E \left[\sum_{n \neq 1} \frac{\langle n | z | 100 \rangle \langle 100 | \vec{n} | 210 \rangle + \langle 100 | z | 210 \rangle \langle n | z | 100 \rangle}{E_1 - E_n} \right]$$

Los productos escalares de \vec{n} los componentes x y y suman porque $\Delta m = 0$. Así:

$$\vec{P} = -2q^2 E \sum_{n \neq 1} \frac{|\langle n | z | 100 \rangle|^2}{E_1 - E_n} \equiv \alpha \vec{E}$$

Polarizabilidad

$$\text{con } \alpha = -2q^2 \sum_{n \neq 1} \frac{|\langle n | z | 100 \rangle|^2}{E_1 - E_n}$$

vemos que $\alpha > 0$ (el átomo se polariza en la dirección del campo eléctrico)

$n=2$ \Rightarrow ahora hay degeneración 4 $\{ |200\rangle, |21-1\rangle, |210\rangle, |211\rangle \}$

Hay que construir la matriz. Ordenamos los bras $\{ |211\rangle, |21-1\rangle, |210\rangle, |200\rangle \}$

$$\begin{matrix} & |211\rangle & |21-1\rangle & |210\rangle & |200\rangle \\ \begin{matrix} |211\rangle \\ |21-1\rangle \\ |210\rangle \\ |200\rangle \end{matrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \gamma E \\ 0 & 0 & \gamma E & 0 \end{pmatrix} \end{matrix} \quad \left(\begin{array}{l} \text{Solo puntos los} \\ \text{ceros donde } \Delta m \neq 0 \\ \Delta l = 0 \end{array} \right)$$

Así, los dos autovalores de abajo son $\pm \gamma E$. La perturbación solo afecta a los estados con $m=0$.

Los autovalores en $\left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} [|210\rangle + |200\rangle], \frac{1}{\sqrt{2}} [|210\rangle - |200\rangle] \right\}$

Así, al aplicar E se rompe la degeneración finita:

$$g=4 \begin{matrix} |211\rangle & |210\rangle \\ |21-1\rangle & |200\rangle \end{matrix} \Rightarrow \begin{matrix} \gamma E & \frac{1}{\sqrt{2}} [|210\rangle + |200\rangle] \\ \gamma E & |211\rangle, |21-1\rangle \\ \gamma E & \frac{1}{\sqrt{2}} [|210\rangle - |200\rangle] \end{matrix}$$

• Cualitativamente :

$$\Psi_{200} = f_1(r)$$

$$\Psi_{210} = f_2(r) \cos \theta$$

$$\Psi_{211} = f_3(r) \sin \theta e^{\pm i\varphi}$$

Los estados de menor energía

$$|\Psi_{200}|^2 = |f_1(r)|^2 \quad \text{Diagrama 1: Esfera con un círculo en el eje z y un signo + en el centro. Representa un orbital s con un lóbulo positivo.$$

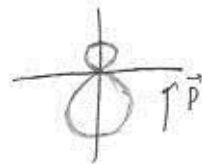
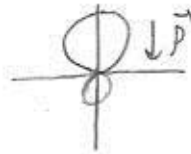
$$|\Psi_{210}|^2 = |f_2(r) \cos \theta|^2 \quad \text{Diagrama 2: Esfera con un círculo en el eje z y un signo - en el centro. Representa un orbital p con lóbulos positivos y negativos.$$

$$|\Psi_{211}|^2 = |f_3(r) \sin \theta|^2 \quad \text{Diagrama 3: Esfera con un círculo en el eje z y un signo - en el centro. Representa un orbital p con lóbulos positivos y negativos.$$

Los dos primeros estados ψ son perturbados:

$$|\Psi_{200} + \Psi_{210}|^2 = |f_1(r) + f_2(r) \cos \theta|^2$$

$$|\Psi_{200} - \Psi_{210}|^2 = |f_1(r) - f_2(r) \cos \theta|^2$$



→ El estado de menor energía (estable)

Zimatek



Zimatek

ESTRUCTURA FINA DEL ÁTOMO DE

HIDRÓGENO

Constantes útiles:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e q^2} = 0.529 \text{ \AA} \quad (\text{radio de Bohr})$$

$$\alpha = \frac{v}{c} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} = \frac{\hbar}{m_e c a_0} = \frac{1}{137} \quad (\text{constante de estructura fina})$$

con v la velocidad del estado fundamental del átomo de hidrógeno (suponiendo un modelo clásico de órbita)

$$m \frac{v^2}{R} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R^2} \frac{v}{v}$$

$$v^2 = \frac{q^2 v}{4\pi\epsilon_0 L} \quad \text{con } L = \hbar, \quad v = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar}$$

Se van a estudiar efectos relativistas en el átomo de hidrógeno.

Quedan $H = H_0 + W_f + W_{sp}$
 ↓ ↓ ↓
 Hamiltoniano Hamiltoniano Hamiltoniano
 del átomo de de estructura fina de estructura hiperfina (2000 veces más débil que W_f)
 hidrógeno



Si tenes en cuenta el spin del núcleo, quedan:

$$H = m_e c^2 + \underbrace{\frac{p^2}{2m}}_{H_0} + V(R) + \underbrace{\left[-\frac{p^4}{8m_e^3 c^2} + \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{R} \frac{dV(R)}{dR} \right]}_{W_f} + \frac{\hbar^2}{8m_e^2 c^2} \nabla^2 V(R) + \dots$$

↑ Término relativista
↑ Acoplamiento spin-órbita (Barnes y poleón)
↑ Término de Darwin

para cualquier potencial actual

Para el término V_{mv} . Como $E = c \sqrt{p^2 + m_e c^2} = m_e c^2 \sqrt{\frac{p^2}{m_e^2 c^2} + 1} = m_e c^2 \left[1 + \frac{p^2}{2m_e^2 c^2} - \frac{p^4}{8m_e^4 c^4} + \dots \right]$

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

↓ Energía H
↓ Energía H_0
↓ W_{mv}

· Valor vs su orden de magnitud: $\frac{W_{mv}}{H_0} \sim \frac{\frac{\hbar^4}{8m_e^2 c^2}}{\frac{\hbar^2}{2m_e}} = \frac{\hbar^2}{4m_e^2 c^2} = \frac{1}{4} \left(\frac{v}{c}\right)^2 \sim \alpha^2$

$2m_e \rightarrow$ la mitad de electron (modos de la línea)

$$\boxed{\frac{W_{mv}}{H_0} \sim \alpha^2}$$

· Análogamente, valor al W_{so} : $W_{so} \stackrel{\text{Eltro. V(R)}}{=} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2m_e c^2} \frac{1}{R^3} \vec{L} \cdot \vec{S} \sim \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2m_e c^2} \frac{1}{a_0^3} \hbar^2$

$$H_0 \sim \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$$

$$\frac{W_{so}}{H_0} \sim \frac{\hbar^2}{2m_e^2 c^2 a_0^2} \sim \alpha^2$$

$\alpha = \frac{\hbar}{m_e c a_0}$

$$\boxed{\frac{W_{so}}{H_0} \sim \alpha^2}$$

· Así, $W_{mv} \sim W_{so}$

· El origen del término de Darwin es más oscuro. Y es que H proviene del desarrollo a serie de la ecuación de Dirac. Ésta predice que el electrón ve el campo eléctrico no sólo en su posición, sino también en un átomo del orden de $\lambda_{Compton} = \frac{\hbar}{m_e c}$

· Así, hay que reemplazar el potencial $V(\vec{r})$ por $V_0(\vec{r}) = \int V(\vec{r} + \vec{r}') f(\vec{r}') d\vec{r}'$; con

f normalizada y de simetría esférica ($f(\vec{r}') = f(r')$).

Este es el término $\frac{\hbar}{m_e c}$

f normalizada y de simetría esférica ($f(\vec{r}') = f(r')$).

desarrollar $V(\vec{r} + \vec{r}')$ en serie:

$$V(\vec{r} + \vec{r}') = V(\vec{r}) + \nabla V(\vec{r}) \cdot \vec{r}' + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \Big|_{\vec{r}} x'^2 + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \Big|_{\vec{r}} y'^2 + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \Big|_{\vec{r}} z'^2 + \right.$$

$$\left. + 2 \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} \Big|_{\vec{r}} x' y' + 2 \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial z} \Big|_{\vec{r}} x' z' + 2 \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z} \Big|_{\vec{r}} y' z' \right] + \dots$$

al integrar:

$$\int V(\vec{r}) f(\vec{r}') d\vec{r}' = V(\vec{r}) \int f(\vec{r}') d\vec{r}' = V(\vec{r})$$

los términos lineales se van, pues x' e y' y z' son par y f es par por ser esféricamente simétrica

($f = f(x'^2, y'^2, z'^2)$) \Rightarrow integrado igual \Rightarrow se va

Aún, sólo se va a quedar término del tipo $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \Big|_{\vec{r}} \int x'^2 f(\vec{r}') d\vec{r}'$

por división de longitud
al momento $\sim \left(\frac{\hbar}{m_e c}\right)^2$

Zimarek

$$\text{así, } V_0(\vec{r}) \approx V(\vec{r}) + \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar}{m_e c}\right)^2 \left[\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \Big|_{\vec{r}} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \Big|_{\vec{r}} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \Big|_{\vec{r}} \right] =$$

$$= V(\vec{r}) + \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar}{m_e c}\right)^2 \nabla^2 V(\vec{r})$$

el $\frac{1}{4}$ que falta viene de integrar con simetría $\int x'^2 f(\vec{r}') d\vec{r}'$

Vamos al orden de magnitud. Para el potencial Coulombiano, como $\nabla^2 \left(\frac{1}{R}\right) = -4\pi \delta(\vec{R})$:

$$V_0 = \frac{\pi}{4\pi \epsilon_0} \frac{q^2 \hbar^2}{2 \cdot c^2} \delta(\vec{R})$$

$$\langle W_D \rangle = \langle \psi | W_D | \psi \rangle = \underbrace{\langle \psi |}_{\text{La función de onda}} \underbrace{S(\vec{R})}_{\text{"}|\psi(0)\text{"}^2} | \psi \rangle$$

Así, W_D afecta sólo a estados cuánticos tales que la función de onda en el origen no se anula.

$$|\psi(0)|^2 \sim \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \quad (\text{por } \psi \text{ es una densidad de probabilidad})$$

$$\text{Sustituyendo, } \langle W_D \rangle_\psi \sim m_e c^2 \alpha^4$$

$$\text{Y como } W_0 \sim \frac{1}{2} m_e v^2 \Rightarrow \boxed{\frac{W_D}{W_0} \sim \alpha^2}$$

Es decir, los tres términos son igual de importantes.

Vamos ya a hacer teoría de perturbaciones. Los estados cuánticos de H_0 son $|n, l, m, m_s\rangle$ (no por qué s por qué $s = 1/2$), autovalores de $\{H_0, L^2, L_z, S^2, S_z\}$, m.c.c.o.c.

El primer nivel (y TODOS) es degenerado debido al spin ($\{|100+\rangle, |100-\rangle\}$). La degeneración

$$\text{de hecho, } g_n = 2n^2$$

por el spin

Si lo miras con un poco de cariño, $[W_D, L^2] = 0$:

$$p^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} L^2 \quad (\text{véase el texto de iteración anterior}) \Rightarrow L^2 \text{ conmuta con } p^2 \Rightarrow L^2 \text{ conmuta con } p^4$$

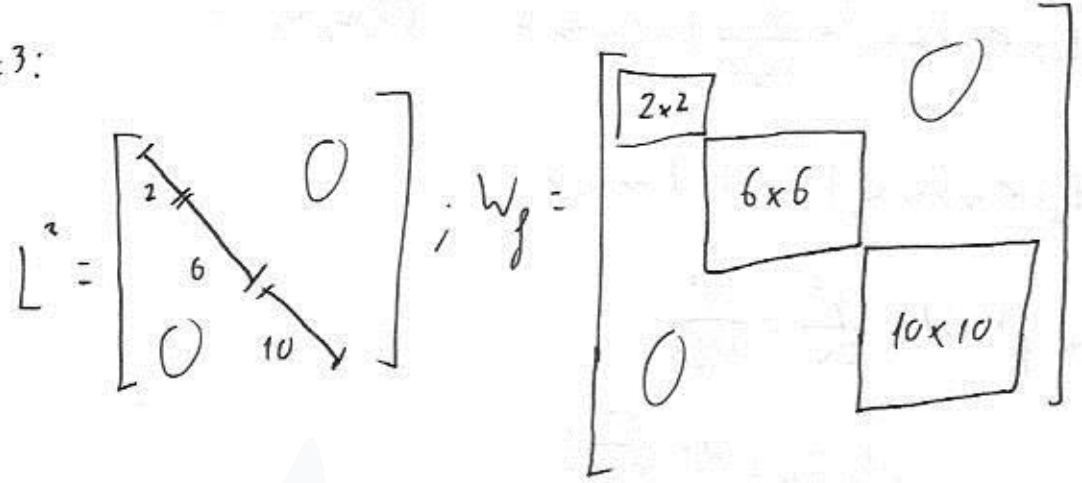
Comuta con \vec{L} (por lo menos con cada componente) y \vec{S} (por ser un operador de spin)

Comuta con todas las expresiones en las que sólo aparece R

en, como L^2 es diagonal (de hecho está compuesto por bloques diagonales con el mismo autovalor), la matriz de W_f está formada por bloques del tamaño de los bloques diagonales de L^2 .

(para \exists base propia común, y como solo puedo variar dentro de los subespacios propios de L^2)

P.ej., $n=3$:



Esto se puede incluso mejorar. Sea $W_f' = W_{mv} + W_D = W_f - W_{s0}$. Ahora, $[W_f', \vec{L}] = 0$ (e decir, tanto en L_x, L_y, L_z). Este tipo de operadores se les llama escalares.

INCISO: OPERADORES ESCALARES ($[A, \vec{L}] = 0$)

En la base $|l, m\rangle$, L_z es diagonal y todos los valores propios son diferentes \Rightarrow cualquier operador escalar es ahí diagonal!!!

Ahora, como $[A, L_x] = [A, L_y] = 0 \Rightarrow [A, L_+] = [A, L_-] = 0$. En la base $|l, m\rangle$, L_+ es todo 0 salvo la diagonal por encima de la principal. Sea $C = AL_+$; $C_{ij} = \sum_l a_{il} b_{lj}$, pero $a_{il} \propto \delta_{il}$ (diagonal) y $b_{lj} \propto \delta_{l, l+1}$.

entonces: $\begin{matrix} \cdot l=i \\ \Downarrow \\ \cdot j=l+1 \end{matrix} \Rightarrow C_{ij} = a_{ii} b_{ij} \delta_{j, i+1}$ ($C_{i, i+1} = a_{ii} b_{i, i+1}$, resto 0)

lo mismo para $D = L_- A \Rightarrow D_{ij} = b_{ij} a_{jj} \delta_{j, i-1}$ ($D_{i, i-1} = b_{i, i-1} a_{i-1, i-1}$)

Como $C = D \Rightarrow a_{i+1, i+1} = a_{ii} \forall i \Rightarrow$ El operador A es $A_{ij} = a_{ii} \delta_{ij}$

Como W_j' es un operador orbital, actúa igual sobre $|l\rangle$ y $|l\rangle \rightarrow \Rightarrow W_j'$ es diagonal puro para

cada l : sus bloques son diagonales puros.

Ahí, me interesa:

$$\Delta E_1 = \langle n l m m_s | -\frac{1}{4m_e^3 c^2} | n l m m_s \rangle \quad \forall l, m, m_s \text{ (n fijo)}$$

$$\Delta E_2 = \langle n l m m_s | W_0 | n l m m_s \rangle$$

- Para l^2 : $W_0 = \frac{1}{2m} - \frac{g^2}{4\pi\epsilon_0 R}$

$$p^2 = 2m \left[W_0 + \frac{g^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right]$$

$$p^4 = 4m^2 \left[W_0^2 + W_0 \frac{g^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{g^2}{4\pi\epsilon_0 R} W_0 + \left(\frac{g^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{R^2} \right]$$

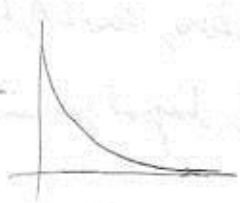
y las cuentas salen más fácil

Por tanto, tres bases los usamos:

$$\Delta E_1 = \frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^4 \left[\frac{3}{4} - \frac{n}{l + \frac{1}{2}} \right] \frac{1}{n^4}$$

$$\Delta E_2 = \frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^4 \frac{1}{n^3} \delta_{l0}$$

Los estados tipo S nos van a dar el origen



El término más complicado es $W_{SO} = \frac{g^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2m_e^2 c^2} \langle n l m m_s | \frac{1}{R^3} \vec{L} \cdot \vec{S} | n l m m_s \rangle =$

$$= \frac{g^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2m_e^2 c^2} \int_0^\infty r^2 dr |R_{nl}^{(n)}|^2 \frac{1}{r^3} \langle l m m_s | \vec{L} \cdot \vec{S} | l m m_s \rangle$$

$$\frac{1}{2\hbar^2} \frac{m_e c^2 \alpha^4}{n^3 l(l+1/2)(l+1)} = C \text{ (si } l \neq 0, \text{ pero } l=0 \text{ lo da, como no, se va)}$$

Zimatek

Noten que $\langle l m l m | \vec{L} \cdot \vec{S} | l m l m \rangle$ NO DEPENDE DE $m \Rightarrow$ se calcula una vez y listo.
 (salvo en los bloques de autovalores)

$\vec{L} \cdot \vec{S} = L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z$ lo ponemos a función de operadores de creación y aniquilación

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} [L_+ S_- + L_- S_+] + L_z S_z$$

$Q=0$:

$$\{ |00+\rangle, |00-\rangle \} = \{ |0+\rangle, |0-\rangle \}$$

$$\begin{matrix} & |0+\rangle & |0-\rangle \\ |0+\rangle & \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

\rightarrow la matriz es cero con el autovalor $l=0$

ya que:

$$L_z |00+\rangle = L_z |00-\rangle = 0$$

$$L_{\pm} |00+\rangle = L_{\pm} |00-\rangle = 0 \quad (\text{no hay estado bajar / subir})$$

el término W_{so} no tiene efecto sobre estados con $l=0$

Zimatek

$l=1$:

$$\{ |1+\rangle, |10\rangle, |1-1\rangle, |1+\rangle, |1-\rangle, |10\rangle, |1-1\rangle \}$$

$$S_+ |1+\rangle = 0 \quad S_- |1+\rangle = \hbar |10\rangle$$

$$S_+ |1-\rangle = \hbar |10\rangle \quad S_- |1-\rangle = 0$$

$$L_+ |1+\rangle = 0$$

$$L_+ |10\rangle = \sqrt{2} \hbar |1+\rangle$$

$$L_+ |1-1\rangle = \sqrt{2} \hbar |10\rangle$$

$$L_- |1+\rangle = \sqrt{2} \hbar |10\rangle$$

$$L_- |10\rangle = \sqrt{2} \hbar |1-1\rangle$$

$$L_- |1-1\rangle = 0$$

$$\vec{L} \cdot \vec{S} |1+\rangle = \frac{1}{2} [0 + 0] + \frac{\hbar^2}{2} |1+\rangle$$

$$\vec{L} \cdot \vec{S} |10\rangle = \frac{1}{2} [\sqrt{2} \hbar^2 |1-\rangle + 0] + 0$$

$$\vec{L} \cdot \vec{S} |1-1\rangle = \frac{1}{2} [\sqrt{2} \hbar^2 |10\rangle + 0] - \frac{\hbar^2}{2} |1-1\rangle$$

$$\vec{L} \cdot \vec{S} |1 \rightarrow = \frac{1}{2} [0 + \hbar^2 \sqrt{2} |0 \rightarrow] - \frac{\hbar^2}{2} |1 \rightarrow$$

$$\vec{L} \cdot \vec{S} |0 \rightarrow = \frac{1}{2} [0 + \sqrt{2} \hbar^2 |1 \rightarrow] + 0$$

$$\vec{L} \cdot \vec{S} |-1 \rightarrow = \frac{1}{2} [0 + 0] + \frac{\hbar^2}{2} |-1 \rightarrow$$

Así, el bloque queda:

$$\begin{matrix} & |1 \rightarrow & |0 \rightarrow & |-1 \rightarrow & |1 \rightarrow & |0 \rightarrow & |-1 \rightarrow \\ \begin{matrix} |1 \rightarrow \\ |0 \rightarrow \\ |-1 \rightarrow \\ |1 \rightarrow \\ |0 \rightarrow \\ |-1 \rightarrow \end{matrix} & \begin{pmatrix} \hbar^2/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}/2 \hbar^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\hbar^2/2 & 0 & \sqrt{2}/2 \hbar^2 & 0 \\ 0 & \sqrt{2}/2 \hbar^2 & 0 & -\hbar^2/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2}/2 \hbar^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \hbar^2/2 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

Autovalores:

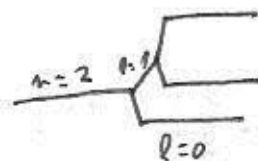
$$-\frac{\hbar^2}{2} \quad g=2 \quad (2 \text{ veces degenerado})$$

$$\frac{\hbar^2}{2} \quad g=4 \quad (4 \text{ veces degenerado})$$

Así, W_{so} se va a desdoblarse el nivel $l=1$ en dos niveles, no doblemente degenerado y otro 4 veces degenerado.

$$\text{En el caso } n=2: \quad \Delta E_3 = -\frac{1}{48} \alpha_e c^2 \alpha^4 \rightarrow g=2$$

$$\Delta E_3 = \frac{1}{96} \alpha_e c^2 \alpha^4 \rightarrow g=4$$



(La forma relativa que tenga serían)

Los niveles de energía por W_j se etiquetan de la siguiente manera:

$$n L j$$

• n el número que corresponde

• L el tipo de autovalores (l)

$$j < \begin{cases} l + 1/2 \\ l - 1/2 \end{cases} \quad (l=0, j=1/2)$$

P. ej., $n=2$
 $l=1$

$$2 P_{1/2} \quad g=2$$

$$2 P_{3/2} \quad g=4$$

La degeneración es $g = 2j + 1$

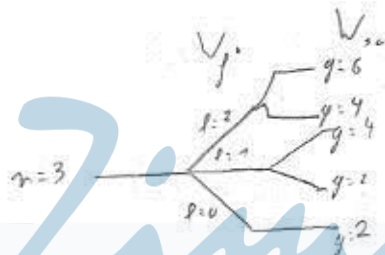
P. ej., $n=3$
 $l=2$

$$3 D_{3/2} \quad g=4$$

$$3 D_{5/2} \quad g=6$$

P. ej., $n=1$
 $l=0$

$$1 S_{1/2} \quad g=2$$



Zimatek

• Analizar su origen.

$$[L_z, W_{so}] = [L_z, \zeta(R) \vec{L} \cdot \vec{S}] = \zeta(R) [L_z, L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z] =$$

$$= \zeta(R) (i\hbar L_y S_x - i\hbar L_x S_y)$$

$$[S_z, W_{so}] = \zeta(R) (i\hbar S_y L_x - i\hbar S_x L_y) \quad (\text{de forma totalmente análoga})$$

$$[S_z, W_{so}] = -[L_z, W_{so}] \Rightarrow S_z + L_z \text{ conmuta con } W_{so}$$

Análogamente, $S_x + L_x$ y $S_y + L_y$ también conmuta con W_{so} .

es decir, $\vec{L} + \vec{S} \equiv \vec{J}$ conmuta con W_{so} !!!
El autovalor total

Así, habrá una base de autoestados con $a\{\vec{J}^2, J_z, W_{so}\}$. Son los autoestados de los bloques matriciales, y se denotan por $|j m_j\rangle$ (en algunos casos no de autoestados, habrá que decirlo por escrito)

$\cdot J^2 |j m_j\rangle = j(j+1)\hbar^2 |j m_j\rangle$ como para cualquier auto angular

$\cdot J_z |j m_j\rangle = m \hbar |j m_j\rangle$

Escribiendo $J^2 = L^2 + S^2 + 2\vec{L}\cdot\vec{S} \Rightarrow \vec{L}\cdot\vec{S} = \frac{1}{2}[J^2 - L^2 - S^2] \Rightarrow$ los autoestados de $\vec{L}\cdot\vec{S}$ en W_{so} son los del conchete

Los autovalores son:

$\frac{l\hbar^2}{2} \quad (j = l + 1/2)$

$-\frac{l-1}{2}\hbar^2 \quad (j = l - 1/2)$

Zimatek

De esta forma:

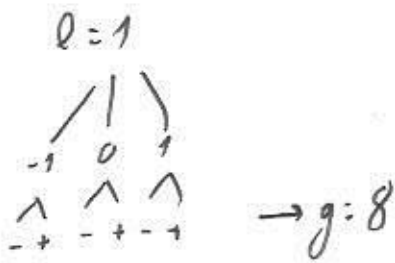
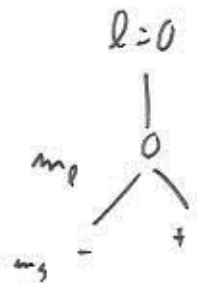
$$\Delta E_3 = \frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^4 \frac{1}{2n^3 l(l+1/2)(l+1)} \begin{cases} l & \text{si } j = l + 1/2 \\ -l-1 & \text{si } j = l - 1/2 \end{cases} \quad (0 \leq l = 0)$$

RESULTADOS NUMÉRICOS

$n=1 \Rightarrow l=0 \Rightarrow j=1/2 : 1S_{1/2}$

$\Delta E_1 = \frac{5}{8} m_e c^2 \alpha^4$
 $\Delta E_2 = \frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^4 \Rightarrow \Delta E = -\frac{1}{8} m_e c^2 \alpha^4 \sim 10^{-3} eV$
 $\Delta E_3 = 0$

$n=2$. Originalmente:



y tras la perturbación:

$l=0$
2 $S_{1/2}$

$g=2$

$\Delta E_1 = -\frac{13}{128} m_e c^2 \alpha^4$

$\Delta E_2 = \frac{1}{16} m_e c^2 \alpha^4$

$\Delta E_3 = 0 (l=0)$

$\Delta E = -\frac{5}{128} m_e c^2 \alpha^4$

$l=1$
2 $P_{1/2, j=1/2}$

$g=2$

$\Delta E_1 = -\frac{7}{384} m_e c^2 \alpha^4$

$\Delta E_2 = 0$

$\Delta E_3 = -\frac{1}{128} m_e c^2 \alpha^4$

$\Delta E = -\frac{5}{128} m_e c^2 \alpha^4$

$l=1$
2 $P_{3/2, j=3/2}$

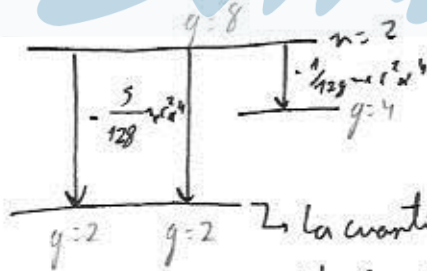
$g=4$

$\Delta E_1 = -\frac{7}{384} m_e c^2 \alpha^4$

$\Delta E_2 = 0$

$\Delta E_3 = -\frac{1}{96} m_e c^2 \alpha^4$

$\Delta E = -\frac{1}{128} m_e c^2 \alpha^4$



La cuantización del campo electromagnético (desplazamiento Lamb) desdobló estos niveles $\sim 4.37 \cdot 10^{-6} \text{ eV}$

Para hacernos una idea de los escalas: $m_e c^2 \alpha^4 = 1.45 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$

Las transiciones entre niveles sólo están permitidas de niveles P a niveles S . Así, para $2 \rightarrow 1$ hay dos posibilidades:

$2 P_{3/2} \rightarrow 1 S_{1/2}$

$2 P_{1/2} \rightarrow 1 S_{1/2}$

$\Delta E = \frac{4}{128} m_e c^2 \alpha^4$: Serían de Lyman con $n=2$ (esto 4 observamos experimentalmente al ser de un espectro)

EFEECTO ZEE MAN

Aplicamos un campo magnético \vec{B} al átomo de hidrógeno:

$$H = H_0 + W_f - \underbrace{\vec{M} \cdot \vec{B}}_{U_1}$$

Eq. de dipolo magnético

$$\text{con } \vec{M} = -\frac{|\mu_B|}{\hbar} (\vec{L} + 2\vec{S})$$

Ani, $-\vec{M} \cdot \vec{B} = \frac{|\mu_B|}{\hbar} (L_z + 2S_z) B$, donde \vec{B} se ha tomado, sin pérdida de generalidad, a dirección Z.

B INTENSO

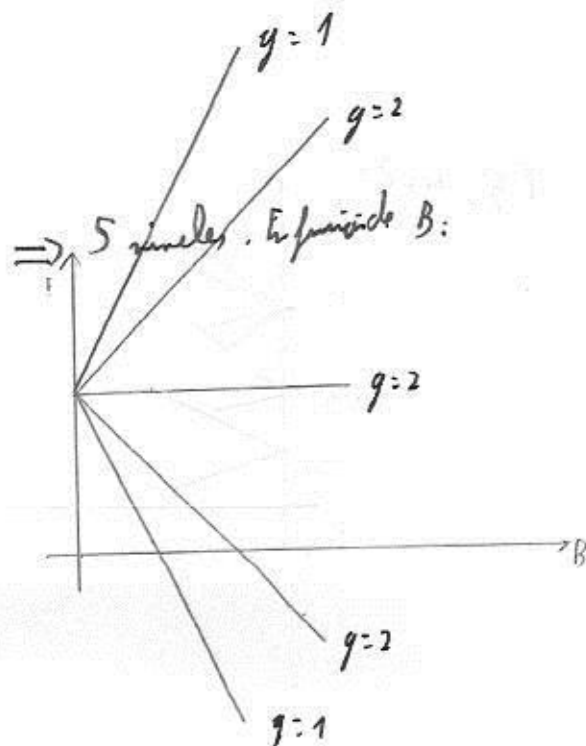
Es cuando puede despreciar W_f ante $\vec{M} \cdot \vec{B}$:

$$H = H_0 + \frac{|\mu_B|}{\hbar} (L_z + 2S_z) B$$

Los autoestados de H_0 , $|n, l, m_l, m_s\rangle$, son también de $H_1 \Rightarrow$ el problema es soluble de forma exacta.

$$E_{n, m_l, m_s} = E_n + |\mu_B| (m_l + 2m_s) B$$

<u>$n=2$</u> :	l	m_l	E
	0	0	$E_2 + \mu_B B$
	0	0	$E_2 - \mu_B B$
	1	-1	E_2
	1	0	$E_2 - 2\mu_B B$
	1	0	$E_2 + \mu_B B$
	1	1	$E_2 - \mu_B B$
	1	1	$E_2 + 2\mu_B B$
	1	1	E_2



B DÉBIL

$$H = H_0 + W_p - \vec{M} \cdot \vec{B}$$

$$H = H_0 + W_p + \frac{|\mu_B|}{\hbar} (L_z + 2S_z) B$$

En principio habría que aplicar \hat{H} de perturbación a la base $\{|n, j_m\rangle\}$, a la que $H_0 + W_p$ es diagonal: expresar H_1 en esa base y diagonalizar. Esto solo vale para B pequeño, por el producto que surge que H_1 es una perturbación de $H_0 + W_p$.

Hay un teorema que facilita esto: (ver tabla)

Teorema de Wigner - Eckart: $L_z = A(l, m) J_z$

$$S_z = B(l, m) J_z$$

(es como, dice que cualquier operador vectorial es proporcional a \vec{J})

ojo que depende de l : $\vec{L} \propto \vec{J}$, eso que l es fijo, lo utilizamos restringido a los valores $|j, m_j\rangle$ "diagonal"

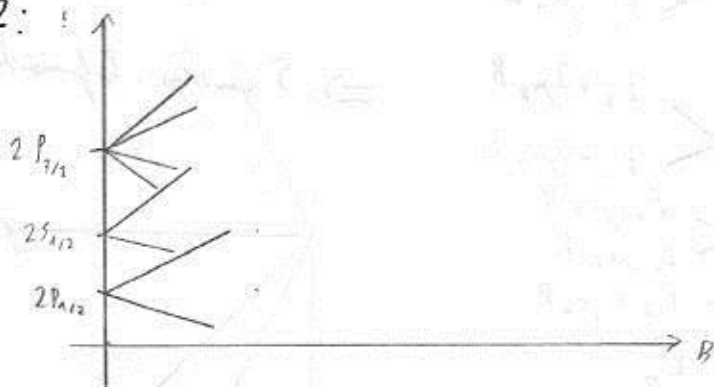
Así, $H_1 = (g_j) \frac{|\mu_B|}{\hbar} J_z B$. Por tanto:

Factor de Landé

$$E_{n, m_j} = E_n + \underbrace{\Delta E_{W_p}}_{\substack{\text{Término de} \\ \text{perturbación}}} + g_j \frac{|\mu_B|}{\hbar} m_j B \Rightarrow \text{Varían TOTALMENTE la degeneración}$$

(m_j varía de $-j$ a j)

p. ej., $n=2$:



para \vec{B} fuerte, los niveles van a converger a 5 niveles con degeneración (efecto Lamba - Back)

B INTERMEDIO

La correa es dividida - En las fotocopia está desglorada.



Zimatek

$$n = 2$$

$$H = H_0 + W_f' + W_{so} + \frac{\text{mag}}{h} (L_z + 2 S_z)$$

(base $\{|n, l, m\rangle, m_j\rangle\}$)

$$W_f' = m \cdot c^2 \cdot \alpha^4 *$$

Bloque 1 = 0

$$\begin{pmatrix} -\frac{5}{128} + L & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{5}{128} + L & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{7}{384} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{7}{384} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{7}{384} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{7}{384} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{7}{384} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{7}{384} \end{pmatrix} ;$$

Bloque 1 = 1

$$W_{so} = \frac{1}{48} m \cdot c^2 \cdot \alpha^4 *$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} ;$$

$$\frac{\text{mag}}{h} (L_z + 2 S_z) = \text{mag} * B *$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} ;$$

Seo las 3 matrices, y calculo autovalores

(Hay que hacerlo por partes, en las los bloques 1 y 2, se diagonaliza por W₂, queda haber el resto autovalores)

Autovalores de $W_{f'} + W_{so} + \frac{\mu_B}{\hbar}(L_z + 2S_z)$:

$$-2\mu_B B - \frac{1}{128} mc^2 \alpha^4$$

$$2\mu_B B - \frac{1}{128} mc^2 \alpha^4$$

$$-\mu_B B + \left(-\frac{1}{128} + L\right) mc^2 \alpha^4$$

$$\mu_B B + \left(-\frac{1}{128} + L\right) mc^2 \alpha^4$$

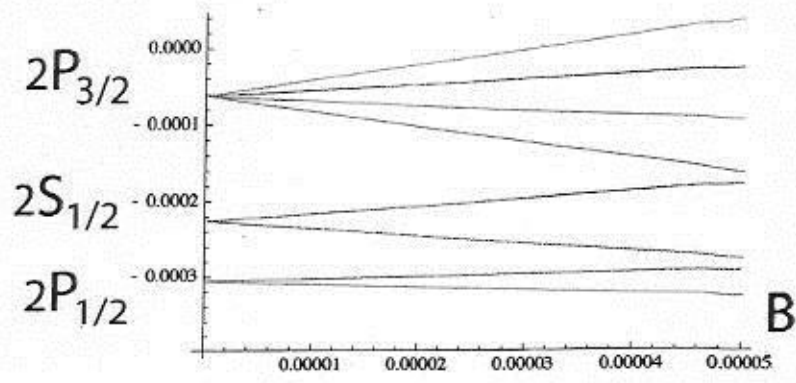
$$\frac{1}{384} \left(-192\mu_B B - 9mc^2 \alpha^4 - 2\sqrt{9216\mu_B^2 B^2 - 192\mu_B B mc^2 \alpha^4 + 9m^2 c^4 \alpha^8} \right)$$

$$\frac{1}{384} \left(-192\mu_B B - 9mc^2 \alpha^4 + 2\sqrt{9216\mu_B^2 B^2 - 192\mu_B B mc^2 \alpha^4 + 9m^2 c^4 \alpha^8} \right)$$

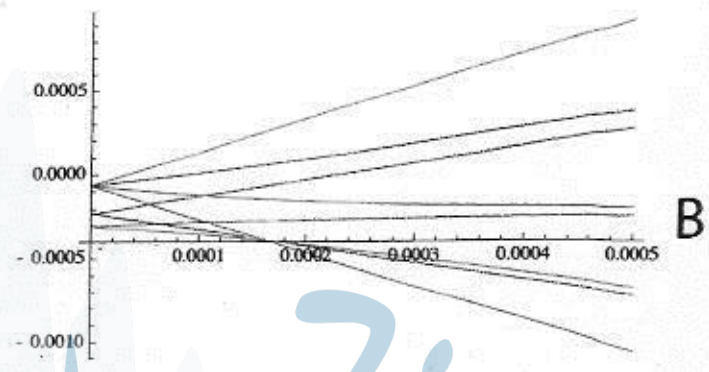
$$\frac{1}{384} \left(192\mu_B B - 9mc^2 \alpha^4 - 2\sqrt{9216\mu_B^2 B^2 + 192\mu_B B mc^2 \alpha^4 + 9m^2 c^4 \alpha^8} \right)$$

$$\frac{1}{384} \left(192\mu_B B - 9mc^2 \alpha^4 + 2\sqrt{9216\mu_B^2 B^2 + 192\mu_B B mc^2 \alpha^4 + 9m^2 c^4 \alpha^8} \right)$$

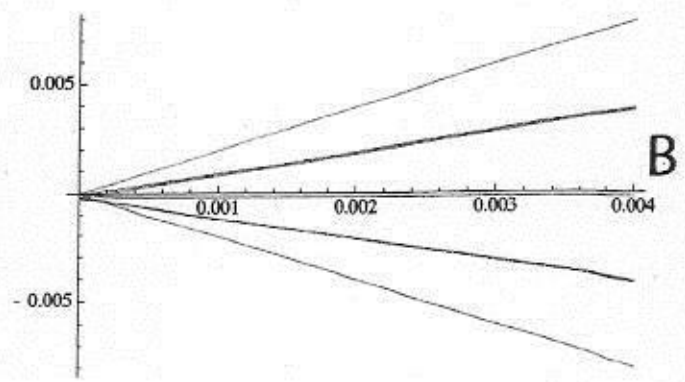
The logo for Zimatek features a stylized blue waveform on the left, followed by the brand name "Zimatek" written in a blue, cursive script font.



B seginin



Zimatek



B grade

MÉTODO VARIACIONAL

- Se utiliza cuando no se puede escribir $H = H_0 + W$, con W pequeño.
- Nos permite estimar valores de niveles de energía.
- La idea es la siguiente: para cualquier observable A :

$$\langle A \rangle = \sum_n a_n P(a_n), \text{ donde } \langle A \rangle \text{ se calcula para cierto estado } |\psi\rangle$$

así:

$$\langle H \rangle = \sum_n E_n P(E_n)$$

ahora, $E_n \geq E_0 \forall n \Rightarrow \langle H \rangle \geq \sum_n E_0 P(E_n) = E_0 \sum_n P(E_n) = E_0$

es decir, la energía del nivel fundamental E_0 es siempre menor o igual que $\langle H \rangle$:

$$E_0 \leq \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad \forall |\psi\rangle$$

La idea del método variacional es proponer kets de prueba $|\psi(\alpha)\rangle$ que dependan de 1 o

Varios parámetros α . Así:

$$\langle H(\alpha) \rangle = \frac{\langle \psi(\alpha) | H | \psi(\alpha) \rangle}{\langle \psi(\alpha) | \psi(\alpha) \rangle}$$

posteriormente, se minimiza $\langle H(\alpha) \rangle$, hallado así E_0 .

Hay que conocer las funciones de onda de los estados anteriores

• Para estimar energías superiores, propongo un ket $|\psi(\alpha)\rangle$ ortogonal a $\{|\psi_1\rangle, \dots, |\psi_{n-1}\rangle\}$. Así,

$$\langle H \rangle = \sum_m E_m P(E_m) = \sum_{m \geq n} E_m P(E_m) \geq E_n \underbrace{\sum_{m \geq n} P(E_m)}_{=1 \text{ (normalización del ket de prueba)}} = E_n \Rightarrow E_n \leq \langle H(\alpha) \rangle$$

Se procede de manera análoga.

calculo probabilidad J.

• Notas que la función de prueba no se puede utilizar para nada, pues es arbitraria.

• Vamos ya a los ejemplos: oscilador armónico

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$$

Como el potencial es par, propongo una función de prueba par:

$$\Psi_\alpha(x) = e^{-\alpha x^2}$$

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi_\alpha | H | \Psi_\alpha \rangle}{\langle \Psi_\alpha | \Psi_\alpha \rangle}$$

$$\langle \Psi_\alpha | \Psi_\alpha \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\alpha x^2} dx = \left| \begin{array}{l} y = \sqrt{2\alpha} x \\ dx = \frac{1}{\sqrt{2\alpha}} dy \end{array} \right| = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\alpha}} e^{-y^2} dy =$$

$$= \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}}$$

$$\langle \Psi_\alpha | H | \Psi_\alpha \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} \cdot \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right) e^{-\alpha x^2} =$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[-\frac{\hbar^2}{2m} (-2\alpha + \alpha^2 x^2) + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right] e^{-2\alpha x^2}$$

Truco para integrar $\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-2\alpha x^2} dx$: $x^2 e^{-2\alpha x^2} = -\frac{1}{2} \frac{d}{d\alpha} e^{-2\alpha x^2}$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-2\alpha x^2} dx = -\frac{1}{2} \frac{d}{d\alpha} \left[\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-2\alpha x^2} \right] =$$

$$= -\frac{1}{2} \frac{d}{d\alpha} \left[\sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} \right] = \frac{\sqrt{\pi}}{2} (2\alpha)^{-3/2}$$

$$\text{Justando todo: } \frac{\langle \Psi_\alpha | H | \Psi_\alpha \rangle}{\langle \Psi_\alpha | \Psi_\alpha \rangle} = \frac{\frac{\hbar^2}{2m} 2\alpha \cdot \frac{1}{\sqrt{2\alpha}} \sqrt{\pi} - \frac{\hbar^2}{2m} 4\alpha^2 \frac{\sqrt{\pi}}{2} (2\alpha)^{-3/2} + \frac{1}{2} m \omega^2 \sqrt{\frac{\pi}{2}} (2\alpha)^{-1/2}}{\sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}}}$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \alpha + \frac{1}{2} m \omega^2 \frac{1}{\alpha} = \langle H(\alpha) \rangle$$

$$\frac{d}{d\alpha} \langle H(\alpha) \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{1}{8} m \omega^2 \cdot \frac{1}{\alpha} = 0 \Rightarrow \alpha_0 = \frac{m\omega}{2\hbar}$$

Ans; $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$ (lo hacen clavado porque la función de prueba es exacta)

· Si quiero ir al 1^{er} nivel excitado, propongo una función de prueba ortogonal a la anterior:

$$\psi_1(x) = x e^{-\alpha x^2}$$

(...)

$$\langle H(\alpha) \rangle = \frac{3\hbar^2}{2m} \alpha + \frac{3}{8} m \omega^2 \cdot \frac{1}{\alpha}$$

↓

$$\alpha_0 = \frac{m\omega}{2\hbar}; E_0 = \frac{3}{2} \hbar \omega$$

· Ejercicio: $\psi_a(x) = \frac{1}{x^2+a}$

$$\langle \psi_a | \psi_a \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{1}{x^2+a} \right)^2 dx = \frac{\pi}{2a\sqrt{a}}$$

(...)

$$\langle H(a) \rangle = \frac{\hbar^2}{4m} \cdot \frac{1}{a} + \frac{1}{2} m \omega^2 a$$

$$E_0 = \sqrt{2} \cdot \frac{1}{2} \hbar \omega \text{ (nota lo que tiene que dar, pero se parece)}$$

Zimatek

ÁTOMO DE He

• Inicio: para un átomo hidrogenoide, $E_n = -\frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^2}{2n^2 a_0} = -13.6 \text{ eV} \frac{Z^2}{n^2}$

• Para el He:

$$H = \underbrace{H_1}_{\text{Hamiltoniano de } e^-} + \underbrace{H_2}_{\text{Hamiltoniano del otro } e^-} + \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

↳ Interacción entre electrones (repulsión)

• Si despreciamos la interacción entre e^- :

$$E_n = -13.6 Z^2 \left[\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right] \text{ eV} \quad (Z=2)$$

$$E_0 = 4 \cdot 13.6 \cdot 2^2 = -108.8 \text{ eV}$$

una energía ridículamente pequeña. Experimentalmente, $E_0^{\text{exp}} = -78.62 \text{ eV}$.

• Es decir, NO podemos despreciar la parte de interacción.

• Proponemos la función de prueba:

$$\Psi_{1s,1s}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_{1s}(\vec{r}_1) \Psi_{1s}(\vec{r}_2)$$

con $\Psi_{1s}(\vec{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z'}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Z' r_i}{a_0}}$: es decir, el estado fundamental del

átomo hidrogenoide como si cada e^- viera al núcleo con una carga Z' , apantallado por el otro e^- .

Aquí, el parámetro es Z' .

• Necesito $\langle H \rangle = \langle H_1 \rangle + \langle H_2 \rangle + \langle H_{int} \rangle$

$$\langle W \rangle = \langle W_1 \rangle + \langle W_2 \rangle + \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right\rangle$$

$$W_1 = \frac{q^2}{2\epsilon_0} - \frac{z q^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}$$

Para la función de prueba, rogataria que aparezca z' para

poder aplicar la fórmula de la carga:

$$W_1 = \underbrace{\frac{q^2}{2\epsilon_0} - \frac{z' q^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}}_{W_1'} + \frac{z' q^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{z q^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}$$

$$\langle W_1 \rangle = \langle W_1' \rangle + \frac{q^2 (z' - z)}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r_1} \right\rangle$$

$$- \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{z}{2a_0} = -13.6 \text{ eV} \cdot z'$$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty d\varphi d\theta dr \underbrace{\frac{1}{r}}_{\frac{1}{a_0} r^2} \left(\frac{z'}{a_0} \right)^3 e^{-\frac{2z' r}{a_0}} r^2 \sin\theta = \frac{z'}{a_0}$$

$$\text{En definitiva, } \langle W_1 \rangle = \langle W_2 \rangle = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \left[-\frac{z^2}{2a_0} + \frac{(z' - z)z'}{a_0} \right]$$

El otro término es más gracioso:

$$\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right\rangle \equiv J_{1,1,1,1} \text{ (aparece también a otros sitios)}$$

$$J_{1,1,1,1} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{z'}{a_0} \right)^6 \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 e^{-\frac{2z'(r_1+r_2)}{a_0}} \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \begin{cases} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_1^l}{r_2^{l+1}} P_l(\cos\theta) & \text{si } r_1 < r_2 \\ \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_2^l}{r_1^{l+1}} P_l(\cos\theta) & \text{si } r_1 > r_2 \end{cases}$$

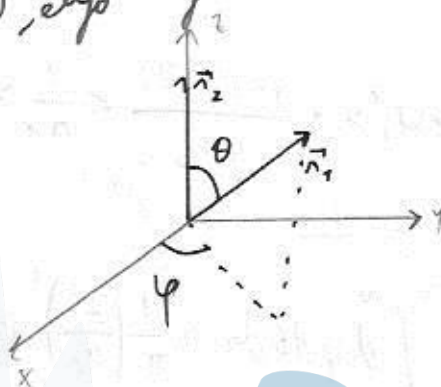
con θ el ángulo entre \vec{r}_1 y \vec{r}_2

Desarrollar esto a serie (desarrollar utilizando a priori de Legendre)

$$\text{además, } \int_0^\pi P_l(\cos \theta) \sin \theta d\theta = 2 \delta_{l0}$$

$$I = \int d\vec{r}_2 e^{-\frac{2Z'n_2}{a_0}} \underbrace{\int d\vec{r}_1 e^{-\frac{2Z'n_1}{a_0}} \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}}_{I'}$$

Para resolver I' ($= I'(\vec{r}_2)$), elijo el siguiente sistema de coordenadas:



separo la integral para $r_1 < r_2$ y $r_1 > r_2$:

$$I' = \int_0^{r_2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi r_1^2 e^{-\frac{2Z'n_1}{a_0}} \left[\sum_{l=0}^{\infty} \frac{n_1^l}{n_2^{l+1}} P_l(\cos \theta) \right] \sin \theta d\theta d\varphi dr_1 +$$

$$+ \int_{r_2}^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi r_1^2 e^{-\frac{2Z'n_1}{a_0}} \left[\sum_{l=0}^{\infty} \frac{n_2^l}{n_1^{l+1}} P_l(\cos \theta) \right] \sin \theta d\theta d\varphi dr_1$$

la integral en φ es inmediata. Al integrar sobre θ (lo noto a la suma), se va todo salvo el

término $l=0$:

$$I' = 2\pi \int_0^{r_2} r_1^2 e^{-\frac{2Z'n_1}{a_0}} 2 \frac{1}{n_2} dr_1 + 2\pi \int_{r_2}^{\infty} r_1^2 e^{-\frac{2Z'n_1}{a_0}} 2 \frac{1}{n_1} dr_1 = I'(r_2)$$

(...) \rightarrow Igual que el caso precedente

$$I = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi r_2^2 \sin \theta dr_2 d\theta d\varphi e^{-\frac{2Z'n_2}{a_0}} I'(r_2)$$

tras integrar:

$$I = \frac{5}{8} \pi^2 \left(\frac{a_0}{z'} \right)^5$$

↓

$$J_{1s,1s} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{5}{8} \frac{z'}{a_0}$$

$$A_{1s} \langle H \rangle = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \left[-\frac{z'^2}{a_0} + \frac{2(z'-z)z'}{a_0} + \frac{5}{8} \frac{z'}{a_0} \right]:$$

$$= -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \left[z'^2 - 2(z'-z)z' - \frac{5}{8} z' \right]:$$

$$= -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \left[-z'^2 + 2zz' - \frac{5}{8} z' \right]$$

Hay que minimizarlo:

$$\frac{d\langle H \rangle}{dz'} = 0 \Rightarrow \underline{z' = z - \frac{5}{16}}$$

$$\Downarrow \boxed{\langle H \rangle = E_{1s,1s} = -\frac{q^2 z^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \left[1 - \frac{5}{8} \cdot \frac{1}{z} + \frac{25}{256} \cdot \frac{1}{z^2} \right]}$$

$$\underbrace{-108.8 \text{ eV}}$$

$$\underbrace{-77.45 \text{ eV}}$$

Este resultado se parece bastante más al valor correcto (no da perfecto porque es un método aproximado) \Rightarrow la función de prueba fue, dentro de lo que cabe, correcta.