

MOMENTO DE ESPIN.

Contribución del vector de corriente al momento magnético:

$$\vec{j} d\vec{r}$$

$$d\vec{H} = \frac{1}{2} \vec{r} \times \vec{j} d\vec{r}$$

$$\vec{H} = \frac{1}{2} \int_V \vec{r} \times \vec{j} d\vec{r}$$

$$\boxed{\vec{j} = q \vec{J}}$$

$$\vec{J} = \frac{h}{2mi} [\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*] =$$

$$= \frac{1}{2m} \left[\frac{h}{i} \psi^* \nabla \psi + \left[\psi^* \frac{h}{i} \nabla \psi \right]^* \right]$$

$$\Rightarrow \frac{h}{c} \nabla = \vec{p}$$

$$= \frac{1}{2m} [\psi^* \vec{p} \psi - (\psi^* \vec{p} \psi)^*]$$

$$\vec{H} = \frac{q}{2} \int_V \vec{r} \times \vec{J} d\vec{r}$$

$$\vec{r} \times \vec{J} = \frac{1}{2m} [\psi^* (\vec{r} \times \vec{p}) \psi + (\psi^* (\vec{r} \times \vec{p}) \psi)^*] =$$

$$= \frac{1}{2m} [\psi^* \vec{L} \psi + (\psi^* \vec{L} \psi)^*]$$

$$\boxed{\vec{H} = \frac{q}{2} \int_V \vec{r} \times \vec{J} = \frac{q}{2 \cdot 2m} \left[\int_V \psi^* \vec{L} \psi d\vec{r} + \left(\int_V \psi^* \vec{L} \psi d\vec{r} \right)^* \right] =}$$

$$= \frac{q}{4m} [\langle \psi | \vec{L} | \psi \rangle + \langle \psi | \vec{L} | \psi \rangle^*] = \boxed{\frac{q}{2m} \langle \psi | \vec{L} | \psi \rangle}$$

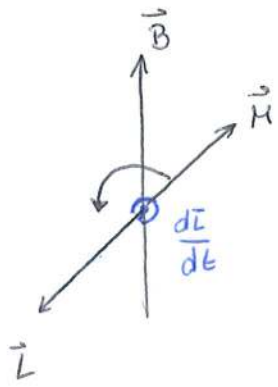
El momento magnético es proporcional al valor esperado del momento angular.

$$\boxed{\vec{H}_e = \frac{q}{2m} \vec{L}}$$

$$H_e = \frac{q\hbar}{2m} \frac{L}{\hbar} \quad \frac{q\hbar}{2m} = \mu_B \approx 0$$

$$\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$$

Átomo de H en campo magnético:



$$\vec{z} = \vec{H} \times \vec{B} = \frac{d\vec{L}}{dt} \rightarrow \frac{d\vec{L}}{dt} = |\vec{H}| |\vec{B}| \sin \alpha$$

$$M_z = e\hbar$$

Precesión de Larmor

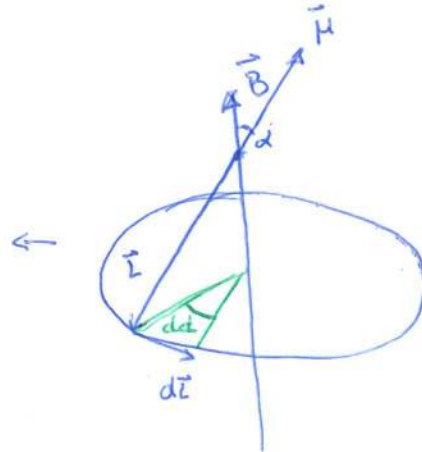
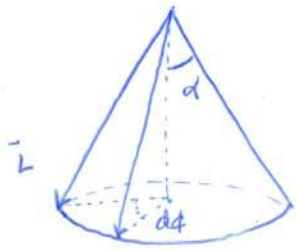
$$\frac{1}{dt} \frac{d\vec{L}}{|\vec{L}| \sin \alpha} = \frac{|\mu_B|}{\hbar} B$$

$$\frac{d\phi}{dt} = \frac{|\mu_B| \cdot B}{\hbar} = |\vec{\omega}|$$

$$\boxed{\vec{\omega} \parallel \vec{B}}$$

$$M_z = e\hbar \text{ porque}$$

$$a = e\hbar$$



$$\vec{L}' = \vec{L} + d\vec{L}$$

$$d\vec{L} = \vec{L}' - \vec{L}$$

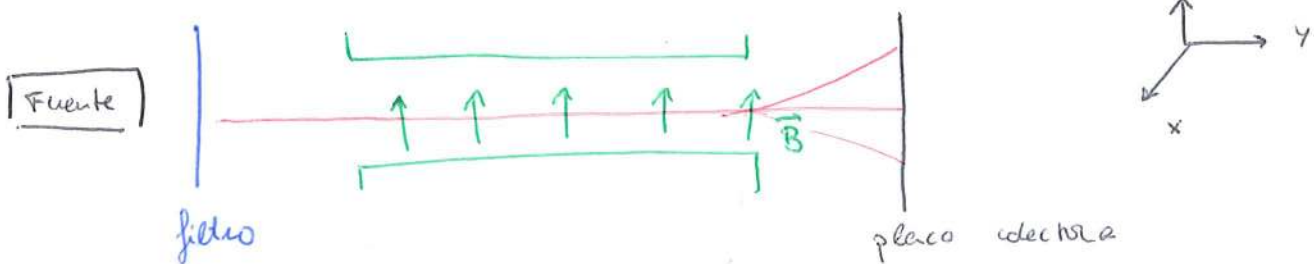
$$|d\vec{L}| = |\vec{L}| \sin \alpha d\phi$$

$$\boxed{\vec{\omega} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{B} \quad \vec{\omega} = -\frac{g}{2m} \vec{B}}$$

Si $B \approx 0.5T$ $\omega \approx 10^6 \text{ Hz}$

EXPERIMENTO DE STERN - GERLACH

Fuente de átomos de H con un filtro de velocidades



La componente B_z depende de $z \rightarrow \frac{dB_z}{dz} \neq 0$

$$\vec{B} = B_z \hat{u}$$

$$\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \mu_z B_z$$

los átomos se desvían

$$w = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

según el signo de

$$\vec{F} = -\vec{\nabla} w = \vec{\nabla} (\vec{\mu} \cdot \vec{B})$$

$$\vec{F} = \mu_z \vec{\nabla} B_z$$

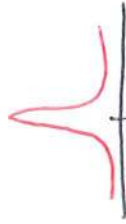
μ_z

Clásicamente: $-|\vec{L}| \leq L_z \leq +|\vec{L}|$

Cuánticamente: $L_z = m\hbar$

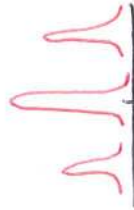
En el estado fundamental:

$$n=1 \quad l=0 \quad m=0$$



Estados excitados:

$$n=2 \quad l=0 \quad m=0 \\ l=1 \quad m=-1, 0, 1$$



Experimentalmente se vio que había dos



RESUMEN \rightarrow Cuando una partícula cargada pesada en una región en la que \vec{B} , describe una trayectoria circular caracterizada por un momento angular \vec{L} . Cuánticamente, relacionamos \vec{L} con el momento magnético $\vec{\mu}$, tal que ambos son proporcionales. Dos exp.:
STERN - GERLACH: átomo neutro en campo \vec{B} \neq densa (esperable). Lo no esperable es que solo se obtienen dos haces \Rightarrow consideramos que $\vec{\mu} \propto \vec{L}$ con $(2l+1)\hbar$
UHLERBECK - GOLDSHIT: la desviación del átomo en el campo \vec{B} \neq debida a un momento intrínseco del $e^- \rightarrow \vec{S}$

UHLERBECK - GOLDSHIT

Si los át. \neq desvían en el campo es porque hay \vec{H}

Si hay \vec{H} es porque hay \vec{L}

Debe ser porque el e^- tiene un momento magnético

intrínseco: momento angular de espín

debido al

$$\vec{H}_S = g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S}$$

op. momento magnético de espín

op. momento angular de espín.

g : factor gromagnético medible

\vec{L}

$L_z \rightarrow m\hbar$

$L^2 \rightarrow l(l+1)\hbar^2$

$-l \leq m \leq l$

$l = 0, 1, 2, 3, \dots$

 \vec{S}

$S_z \rightarrow m_s \hbar$

$S^2 \rightarrow s(s+1)\hbar^2$

$-s \leq m_s \leq s$

la única posibilidad de que m_s tenga solo dos valores es que

$$s = \hbar \cdot \frac{1}{2}$$

$$\overline{M_{sz}} = g \frac{\mu_B}{\hbar} (\pm \frac{1}{2}) \hbar = \underline{g \mu_B (\pm \frac{1}{2})} \quad g = 2.00232 \approx 2$$

$$M_{sz} = \frac{2\mu_B}{\hbar} S_z \rightarrow \overline{M_s} = \frac{2\mu_B}{\hbar} \vec{S}$$

\vec{S} y $\overline{M_s}$ antiparalelos.

EXPLICACIÓN CLÁSICA DE ESPÍN: e^- girando \rightarrow sin embargo, elegíamos siempre a que l es entero \rightarrow INCORRECTO!!

EL ESPÍN NO TIENE ANOLOGÍA CLÁSICA

* leer bibliografía: Edm - Temudji (cap de momento angular)

INTRODUCCIÓN DEL ESPÍN EN LA TEORÍA CUÁNTICA

$$\vec{J} \Rightarrow J^2 |jm\rangle = j(j+1)\hbar^2 \quad J_z |jm\rangle = m\hbar$$

\downarrow
puede ser entero o

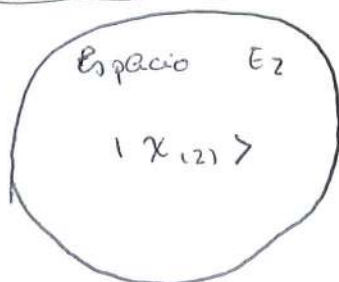
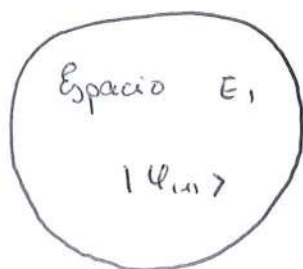
semientero.

Si hay dos posibles valores de m : $2j+1 = 2 \rightarrow j = \frac{1}{2}$

$j = \frac{1}{2} \rightarrow$ Perspectiva del Edm

→ Matemáticas necesarias:

PRODUCTO TENSORIAL DE ESPACIOS DE ESTADO



$$E = E_1 \otimes E_2 \quad \otimes \rightarrow \text{producto tensorial}$$

$$|\psi\rangle = |\psi_1\rangle \otimes |\chi_2\rangle = |\chi_2\rangle \otimes |\psi_1\rangle$$

PROPIEDADES

1) lineal respecto a mult. por escalares

$$[\lambda |\psi_1\rangle] \otimes [|\chi_2\rangle] = \lambda [|\psi_1\rangle \otimes |\chi_2\rangle]$$

$$\cancel{\neq} |\psi_1\rangle \otimes [\mu |\chi_2\rangle] = \mu [|\psi_1\rangle \otimes |\chi_2\rangle]$$

2) Distributivo respecto a suma.

$$[|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle] \otimes |\chi_2\rangle = |\psi_1\rangle \otimes |\chi_2\rangle + |\psi_2\rangle \otimes |\chi_2\rangle$$

$$|\psi_1\rangle \otimes [|\chi_1\rangle + |\chi_2\rangle] = |\psi_1\rangle \otimes |\chi_1\rangle + |\psi_1\rangle \otimes |\chi_2\rangle$$

Tomamos dos bases ortonormales de E_1 y E_2

$$\{ |k_1\rangle \} \in E_1$$

$$\{ |N_2\rangle \} \in E_2$$

$D_1 \rightarrow$ dimensión de E_1

$D_2 \rightarrow$ dimensión de E_2

$$\{ |H_1\rangle, \dots, |H_2\rangle \} \in E_1$$

$$\{ |N_1\rangle, |N_2\rangle \} \in E_2$$

$$|\psi_1\rangle = a_1 |H_1\rangle + a_2 |H_2\rangle$$

$$|\chi_2\rangle = b_1 |N_1\rangle + b_2 |N_2\rangle$$

$$\begin{aligned} |\psi_1\rangle \otimes |\chi_2\rangle &= a_1 b_1 |H_1\rangle \otimes |N_1\rangle + a_1 b_2 |H_1\rangle \otimes |N_2\rangle + \\ &+ a_2 b_1 |H_2\rangle \otimes |N_1\rangle + a_2 b_2 |H_2\rangle \otimes |N_2\rangle \end{aligned}$$

$$|\psi\rangle = |H_1\rangle \otimes |N_1\rangle + |H_2\rangle \otimes |N_2\rangle \in E$$

$$E = E_1 \otimes E_2$$

$$D = D_1 \cdot D_2$$

$$\left. \begin{array}{l} a_1 b_1 = 1 \\ a_2 b_2 = 1 \end{array} \right\} a_1, a_2, b_1, b_2 \neq 0$$

NO TODOS LOS ESTADOS DE
E SON PRODUCTO DE ESTADOS
DE E_1 Y E_2

Pero $a_1 b_2 = 0$ y $a_2 b_1 = 0$

Si $|\psi\rangle = |\psi_{11}\rangle \otimes |\chi_2\rangle$ entonces $|\psi\rangle \in E$ y se llama estado producto

Si $|\psi\rangle \neq |\psi_{11}\rangle \otimes |\chi_2\rangle$ pero $|\psi\rangle \in E$ se llama estado ~~con~~ entrelazado

PRODUCTO ESCALAR

$$|\psi\rangle = |\psi_{11}\rangle \otimes |\chi_{12}\rangle$$

$$\begin{aligned} \langle \psi' | \psi \rangle &= [\langle \psi'_{11} | \otimes \langle \chi'_{12} |] [|\psi_{11}\rangle \otimes |\chi_{12}\rangle] = \\ &= \langle \psi'_{11} | \psi_{11}\rangle \langle \chi'_{12} | \chi_{12}\rangle \end{aligned}$$

Si expresamos los estados en sus bases correspondientes

$$|\psi\rangle = \sum_{i,e} c_{i,e} |H_i\rangle \otimes |N_e\rangle$$

$$|\psi'\rangle = \sum_{j,n} d_{j,n} |H_j\rangle \otimes |N_n\rangle$$

$$\langle \psi' | \psi \rangle = \sum_{\substack{i,e \\ j,n}} d_{j,n}^* c_{i,e} [\langle H_j | \otimes \langle N_n |] [|H_i\rangle \otimes |N_e\rangle] =$$

$$= \sum_{\substack{i,e \\ j,n}} d_{j,n}^* c_{i,e} [\underbrace{\langle H_j | H_i \rangle}_{\delta_{ij}} \underbrace{\langle N_n | N_e \rangle}_{\delta_{ne}}] = \sum_{i,e} d_{i,e}^* \cdot c_{i,e}$$

PARTÍCULA 3D

$$|x\rangle \quad E = E_x \otimes E_y \otimes E_z$$

$$|y\rangle \quad |x, y, z\rangle = |x\rangle \otimes |y\rangle \otimes |z\rangle = |\vec{r}\rangle$$

$|z\rangle$

$$\psi(x, y, z) = \psi(x) \chi(y) \phi(z) \rightarrow \text{EST. PRODUCTO}$$

$$\psi'(x, y, z) \text{ si no es factorizable} \rightarrow \text{EST. ENTRELAZADO}$$

2 PARTÍCULAS EN 3D.

$$\text{Bases: } |\vec{r}_1\rangle; |\vec{r}_2\rangle$$

$|\vec{r}_1\rangle$ y $|\vec{r}_2\rangle$ bases completas \rightarrow relación de completitud.

$$\int d\vec{r}_1 |\vec{r}_1\rangle \langle \vec{r}_1| = \mathbb{I} \quad \int d\vec{r}_2 |\vec{r}_2\rangle \langle \vec{r}_2| = \mathbb{I}$$

$$|\vec{r}\rangle = |\vec{r}_1\rangle \otimes |\vec{r}_2\rangle = |\vec{r}_1, \vec{r}_2\rangle \rightarrow \text{base completa}$$

$$\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 |\vec{r}_1, \vec{r}_2\rangle \langle \vec{r}_1, \vec{r}_2| = \mathbb{I}$$

Un estado cualquiera del espacio producto E :

$$|\psi\rangle = \mathbb{I}|\psi\rangle = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 |\vec{r}_1, \vec{r}_2\rangle \underbrace{\langle \vec{r}_1, \vec{r}_2 | \psi \rangle}_{\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}$$

OPERADORES EN E

$$\left. \begin{array}{l} A_{(1)} \rightarrow \text{solo opera en } E_1 \\ B_{(2)} \rightarrow \text{solo opera en } E_2 \end{array} \right\} A_{(1)} \otimes B_{(2)} \text{ opera en } E$$

¿Cómo opera $A_{(1)} \otimes B_{(2)}$?

$$[A_{(1)} \otimes B_{(2)}] [|\psi_{(1)}\rangle \otimes |\chi_{(2)}\rangle] = [A_{(1)} |\psi_{(1)}\rangle] \otimes [B_{(2)} |\chi_{(2)}\rangle]$$

¿Si solo tenemos $A_{(1)}$?

Se amplía: $\tilde{A}_{(1)} = A_{(1)} \otimes \mathbb{I}_{(2)}$ y se aplica lo anterior.

$$\text{Ej.: } |\psi\rangle = \sum_{i,j} c_{ij} |H_i\rangle \otimes |N_j\rangle \quad (A_{(1)} \otimes \mathbb{I}_{(2)}) |\psi\rangle = \sum_{i,j} c_{ij} [A_{(1)} |H_i\rangle] \otimes |N_j\rangle$$

PROYECTOR

$|\varphi\rangle = |\alpha\rangle|B\rangle$ Queremos proyectar este estado sobre $|\varphi\rangle$

$$|\varphi'\rangle = [|\varphi\rangle\langle\varphi|] |\alpha\rangle|B\rangle = [|\varphi\rangle\langle\varphi| \otimes |X\rangle\langle X|] [|\alpha\rangle \otimes |B\rangle] =$$

$$= [|\varphi\rangle\langle\varphi| \otimes |X\rangle\langle X|] |\alpha\rangle|B\rangle = |\varphi\rangle\langle\varphi|\alpha\rangle \otimes |X\rangle\langle X|B\rangle =$$

$$= [|\varphi\rangle\langle\varphi| \otimes |X\rangle\langle X|] |\alpha\rangle \otimes |B\rangle$$

$$\boxed{|\varphi\rangle\langle\varphi| \otimes |X\rangle\langle X| = |\varphi\rangle\langle\varphi| \otimes |X\rangle\langle X|}$$

* Propuesta: Demuestra que $\tilde{A}_{(1)}$ y $\tilde{B}_{(2)}$ siempre conmutan.

$$\tilde{A}_{(1)} = A_{(1)} \times \mathbb{I}_{(2)}$$

$$|\varphi\rangle = \sum_{i,e} c_{ie} |H_i\rangle \otimes |N_e\rangle$$

$$\tilde{A}_{(1)} |\varphi\rangle = \sum_{i,e} c_{ie} A_{(1)} |H_i\rangle \otimes |N_e\rangle \quad \tilde{B}_{(2)} [\tilde{A}_{(1)} |\varphi\rangle] = \sum_{i,e} c_{ie} A_{(1)} |H_i\rangle \otimes B_{(2)} |N_e\rangle$$

$$\tilde{B}_{(2)} |\varphi\rangle = \sum_{i,e} c_{ie} |H_i\rangle \otimes B_{(2)} |N_e\rangle \quad \tilde{A}_{(1)} [\tilde{B}_{(2)} |\varphi\rangle] = \sum_{i,e} c_{ie} A_{(1)} |H_i\rangle \otimes B_{(2)} |N_e\rangle$$

Como $\tilde{B}_{(2)} \tilde{A}_{(1)} |\varphi\rangle = \tilde{A}_{(1)} \tilde{B}_{(2)} |\varphi\rangle$ está claro que $\tilde{A}_{(1)}$ y $\tilde{B}_{(2)}$ conmutan

siempre.

AUTOVECTORES EN E

$$A_{(1)} |\varphi_n^{(1)}\rangle = a_n |\varphi_n^{(1)}\rangle \quad i = 1, \dots, g_n$$

$\{|\varphi_n^{(1)}\rangle\} \rightarrow$ Base de E_1

$$A_{(1)} |\varphi_n^{(1)}\rangle \otimes |\varphi_n^{(2)}\rangle = a_n |\varphi_n^{(1)}\rangle \otimes |\varphi_n^{(2)}\rangle$$

Luego $|\varphi_n^{(1)}\rangle \otimes |\varphi_n^{(2)}\rangle$ también es autovector de $A_{(1)}$

y la degeneración será: $g = g_n \cdot N_2$

Un CCOC no es CCOC en E (no tiene por qué serlo)
↓
de E_1 o E_2

MEDIDAS SOBRE E_1 O E_2

Si en un sist. cuántico medimos A :

$$P(a_n) = |\langle \psi_n | \psi \rangle|^2 \quad \psi \rightarrow \text{función que describe el sistema}$$

$\psi_n \rightarrow$ función propia asociada a a_n

$$\begin{aligned} P(a_n) &= \langle \psi | P(a_n) | \psi \rangle = \langle \psi | [|\psi_n\rangle \langle \psi_n|] | \psi \rangle = \langle \psi | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \psi \rangle = \\ &= |\langle \psi_n | \psi \rangle|^2 \end{aligned}$$

La función de onda tras la medida:

$$|\psi'\rangle = \frac{P(a_n) |\psi\rangle}{\sqrt{P(a_n)}} = \frac{|\psi_n\rangle \langle \psi_n | \psi \rangle}{|\langle \psi_n | \psi \rangle|} = \frac{\langle \psi_n | \psi \rangle}{|\langle \psi_n | \psi \rangle|} |\psi_n\rangle = e^{i\phi} |\psi_n\rangle = |\psi_n\rangle$$

$$P(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} |\langle \psi_n^i | \psi \rangle|^2$$

Si el autovalor a_n tiene deg g_n

$$|\psi\rangle = \frac{P(a_n) |\psi\rangle}{\sqrt{P(a_n)}} = \frac{\sum_{i=1}^{g_n} |\psi_n^i\rangle \langle \psi_n^i | \psi \rangle}{\sqrt{P(a_n)}} = \sum_{i=1}^{g_n} \underbrace{\frac{\langle \psi_n^i | \psi \rangle}{\sqrt{P(a_n)}}}_{c_i} |\psi_n^i\rangle$$

Veamos al espacio de los estados

$$A | \psi_n \rangle = a_n | \psi_n \rangle \quad | \psi_n \rangle \in E_2$$

$$P(a_n) = \langle \psi | \tilde{P}(a_n) | \psi \rangle$$

$$\tilde{P}(a_n) = |\psi_n\rangle \langle \psi_n| \otimes \mathbb{I}_{(2)} = |\psi_n\rangle \langle \psi_n| \otimes \sum_e | \psi_e \rangle \langle \psi_e | = \sum_e |\psi_n \psi_e\rangle \langle \psi_n \psi_e|$$

$$P(a_n) = \sum_e \langle \psi | \psi_n \psi_e \rangle \langle \psi_n \psi_e | \psi \rangle = \sum_e |\langle \psi_n \psi_e | \psi \rangle|^2$$

Aparece una deg intrínseca debido a la dimensión de E_2

Tras la medida, ¿cómo queda el estado?

$$|\psi'\rangle = \frac{\tilde{P}(a_n) |\psi\rangle}{\sqrt{P(a_n)}} = \frac{\sum_e |\psi_n \psi_e\rangle \langle \psi_n \psi_e | \psi \rangle}{\sqrt{P(a_n)}}$$

$$= |u_n\rangle \otimes \sum_e \frac{\langle u_n | \psi_e | u \rangle}{\sqrt{P(u_n)}} |v_e\rangle = \boxed{|u_n\rangle \otimes \sum_e c_e |v_e\rangle}$$

Queda análogo al caso anterior visto en el primer cuatrí.

$|\psi\rangle$ es entrelazado para todos los deducciones anteriores.

Supongamos que $|\psi\rangle$ es un estado producto.

$$|\psi\rangle \in E = E_1 \otimes E_2$$

$$|\psi\rangle = |\psi_{(1)}\rangle \otimes |\chi_{(2)}\rangle$$

$$\boxed{P(u_n) = \langle \psi | P(u_n) | \psi \rangle = \langle \psi | [|u_n\rangle \langle u_n| \otimes \mathbb{I}_2] | \psi \rangle =}$$

$$= \langle \psi_{(1)} | \otimes \langle \chi_{(2)} | [|u_n\rangle \langle u_n| \otimes \mathbb{I}_2] | \psi_{(1)} \rangle \otimes | \chi_{(2)} \rangle =$$

$$= \langle \psi_{(1)} | u_n \rangle \langle u_n | \psi_{(1)} \rangle \underbrace{\langle \chi_{(2)} | \mathbb{I}_2 | \chi_{(2)} \rangle}_1 = \boxed{|\langle u_n | \psi_{(1)} \rangle|^2}$$

1

El resultado final no depende del estado cuántico

perteneiente al estado E_2

$$\boxed{|\psi'\rangle = \frac{P(u_n) | \psi \rangle}{\sqrt{P(u_n)}} = \frac{[|u_n\rangle \langle u_n| \otimes \mathbb{I}_2] | \psi_{(1)} \rangle \otimes | \chi_{(2)} \rangle}{\sqrt{P(u_n)}} =}$$

$$= \frac{|u_n\rangle \langle u_n | \psi_{(1)} \rangle}{|\langle u_n | \psi_{(1)} \rangle|} \otimes | \chi_{(2)} \rangle = \frac{\langle u_n | \psi_{(1)} \rangle}{\langle u_n | \psi_{(1)} \rangle} |u_n\rangle \otimes | \chi_{(2)} \rangle =$$

$$= e^{i\phi} |u_n\rangle \otimes | \chi_{(2)} \rangle = \boxed{|u_n\rangle \otimes | \chi_{(2)} \rangle}$$

Ej: Dos partículas en 1D

$$|\psi\rangle \rightarrow \psi(x_1, x_2) = \langle x_1, x_2 | \psi \rangle$$

$$P(x_1 = x_{10}) = \langle \psi | P_{x_{10}} | \psi \rangle$$

$$P_{x_{10}} = |x_{10}\rangle \langle x_{10}| \otimes \int dx_2 |x_2\rangle \langle x_2| \dots = \int dx_2 |x_{10} x_2\rangle \langle x_{10} x_2|$$

$$P_{x_{10}} = \langle \psi | \left[\int dx_2 |x_{10} x_2\rangle \langle x_{10} x_2| \right] | \psi \rangle = \int dx_2 \langle \psi | x_{10} x_2 \rangle \langle x_{10} x_2 | \psi \rangle =$$

$$= \int dx_2 |\psi(x_1, x_2)|^2$$

$$\psi(x_1, x_2) = \psi(x_1) \chi(x_2) \rightarrow P_{x_1=x_{10}} = |\psi(x_{10})|^2 \int dx_2 |\chi(x_2)|^2 = |\psi(x_{10})|^2$$

POSTULADOS DE PAULI

1) El operador espín \vec{S} es un momento angular

2) El operador \vec{S} actúa sobre un espacio de estados nuevo:

espacio de espín: E_S . En este, S^2 y S_z forman

un CCOC siendo la base del espacio E_S $|S, m\rangle$. Entonces:

$$3) S^2 |S, m\rangle = S(S+1)\hbar^2 |S, m\rangle$$

$$S_z |S, m\rangle = m\hbar |S, m\rangle$$

$$E = E_r \otimes E_S$$

$$\dim(E_S) = 2S+1$$

Una partícula nueva caracterizada por un único valor de S

Ej: Para espín $\frac{1}{2}$: $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle, |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \rightarrow$ BASE

$$|\chi\rangle = C_1 |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + C_2 |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$$

$$S^2 |\chi\rangle = C_1 S^2 |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + C_2 S^2 |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)\hbar^2 |\chi\rangle$$

S^2 es proporcional a la identidad

$$S^2 = S(S+1)\hbar^2 \mathbb{I}$$

$$4) \vec{H} = \frac{2\mu_B}{\hbar} \cdot \vec{S}$$

En el espacio E_S , la base es: $\left\{ \begin{array}{l} |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \equiv |+\rangle \\ |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \equiv |-\rangle \end{array} \right\}$

$$\langle + | + \rangle = \langle - | - \rangle = 1 \quad \langle + | - \rangle = \langle - | + \rangle = 0$$

$$|+\rangle \langle +| + |-\rangle \langle -| = \mathbb{I}$$

$$|\chi\rangle = C_+ |+\rangle + C_- |-\rangle \rightarrow S^2 |\chi\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |\chi\rangle \rightarrow$$

$$S^2 = \frac{3}{4} \hbar^2 \mathbb{I}$$

$$S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$J_{\pm} |j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |j, m \pm 1\rangle$$

$$S_+ |+\rangle = 0$$

$$S_+ |-\rangle = \hbar |+\rangle$$

$$S_- |+\rangle = \hbar |-\rangle$$

$$S_- |-\rangle = 0$$

$$S_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$S_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}}_{\sigma_x}$$

$$S_y = \frac{\hbar}{2} \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}}_{\sigma_y} \rightarrow \text{Matrices de Pauli}$$

$$S_z = \frac{\hbar}{2} \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}}_{\sigma_z}$$

$$\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2 = \mathbb{I}$$

$$[\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z$$

$$H = \sum_i c_i \sigma_i + c \mathbb{I}$$

Elegir autoeigenas de S_x y S_y en base de autoeigenas de S^2 y S_z

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{vmatrix} -\lambda & 1 \\ 1 & -\lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 - 1 = 0 \Rightarrow \lambda = \pm 1$$

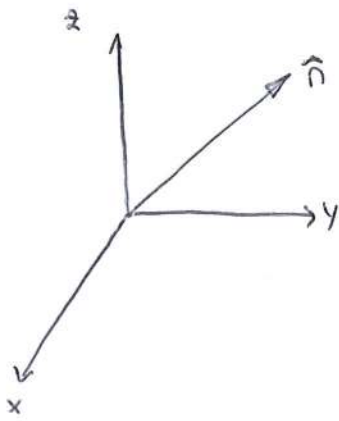
$$|+\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}} [|+\rangle + |-\rangle]$$

$$|-\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}} [|+\rangle - |-\rangle]$$

Hacer lo mismo para S_y .

$$|+\rangle_y = \frac{1}{\sqrt{2}} [|+\rangle + i|-\rangle]$$

$$|-\rangle_y = \frac{1}{\sqrt{2}} [|+\rangle - i|-\rangle]$$



$$\vec{S} = S_x \hat{x} + S_y \hat{y} + S_z \hat{z}$$

$$\hat{n} = \sin\theta \cos\phi \hat{x} + \sin\theta \sin\phi \hat{y} + \cos\theta \hat{z}$$

$$S_n = \vec{S} \cdot \hat{n}$$

$$S_n = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \sin\theta \cos\phi + \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \sin\theta \sin\phi + \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \cos\theta$$

$$S_n = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta e^{-i\phi} \\ \sin\theta e^{i\phi} & -\cos\theta \end{pmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} \cos\theta - \lambda & \sin\theta e^{i\phi} \\ \sin\theta e^{-i\phi} & -\cos\theta - \lambda \end{vmatrix} = (\cos\theta - \lambda)(-\cos\theta - \lambda) - \sin^2\theta = 0$$

$$-\cos^2\theta - \lambda^2 - \sin^2\theta = 0 \Rightarrow \lambda^2 = -1 \Rightarrow \lambda = \pm i \text{ SIEMPRE (que } s = 1/2)$$

$$\begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta e^{-i\phi} \\ \sin\theta e^{i\phi} & -\cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

$$\frac{b}{a} = \frac{\sin\theta}{1 + \cos\theta} e^{i\phi}$$

$$\frac{b}{a} = \frac{\sin\theta}{1 - \cos\theta} e^{i\phi}$$

$$|+\rangle_n = \cos\frac{\theta}{2} |+\rangle + \sin\frac{\theta}{2} e^{i\phi} |-\rangle$$

$$|-\rangle_n = \sin\frac{\theta}{2} |+\rangle - \cos\frac{\theta}{2} e^{i\phi} |-\rangle$$

No existe función de onda del espín.

Elegimos una base en el espacio orbital y otra en el espacio

de espín.

$$\mathcal{E}_r \rightarrow |\vec{r}\rangle$$

$$\mathcal{E}_s \rightarrow \{|+\rangle, |-\rangle\} = \{|\mathcal{E}\rangle\}$$

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_r \otimes \mathcal{E}_s \rightarrow |\vec{r}\rangle \otimes |\mathcal{E}\rangle \left\{ \begin{array}{l} |+\vec{r}\rangle \\ |-\vec{r}\rangle \end{array} \right.$$

$$\hat{L} \cdot \hat{S} |\vec{r}\mathcal{E}\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |\vec{r}\mathcal{E}\rangle$$

Ortonormalidad: $\langle \vec{r}' \mathcal{E}' | \vec{r} \mathcal{E} \rangle = \delta_{\mathcal{E}\mathcal{E}'} \delta(\vec{r}' - \vec{r})$

$$\sum_{\mathcal{E}} \int d\vec{r} |\vec{r}\mathcal{E}\rangle \langle \vec{r}\mathcal{E}| = \mathbb{I}$$

$$\Rightarrow |\psi\rangle = \Pi |\psi\rangle = \sum_{\epsilon} \int d\vec{r} |\vec{r}\epsilon\rangle \langle \vec{r}\epsilon | \psi\rangle$$

$$\langle \vec{r}\epsilon | \psi\rangle \begin{cases} \langle \vec{r}+ | \psi\rangle = \psi_+(\vec{r}) \\ \langle \vec{r}- | \psi\rangle = \psi_-(\vec{r}) \end{cases}$$

$$[\psi](\vec{r}) = \begin{bmatrix} \psi_+(\vec{r}) \\ \psi_-(\vec{r}) \end{bmatrix} = \underline{\text{ESPINOR}}$$

$$|\psi\rangle = \int (\psi_+(\vec{r}) |\vec{r}+\rangle + \psi_-(\vec{r}) |\vec{r}-\rangle) d\vec{r}$$

$$\Rightarrow \langle \psi | = \langle \psi | \Pi = \sum_{\epsilon} \int d\vec{r} \langle \psi | \vec{r}\epsilon\rangle \langle \vec{r}\epsilon |$$

$$\langle \psi | \vec{r}\epsilon\rangle \begin{cases} \langle \psi | \vec{r}+\rangle = \psi_+^*(\vec{r}) \\ \langle \psi | \vec{r}-\rangle = \psi_-^*(\vec{r}) \end{cases}$$

$$[\psi]^\dagger(\vec{r}) = [\psi_+^*(\vec{r}) \quad \psi_-^*(\vec{r})]$$

$$\Rightarrow \langle \psi | \psi\rangle = \langle \psi | \Pi | \psi\rangle = \sum_{\epsilon} \int d\vec{r} \langle \psi | \vec{r}\epsilon\rangle \langle \vec{r}\epsilon | \psi\rangle = \int d\vec{r} [\psi_+^*(\vec{r}) \psi_+(\vec{r}) + \psi_-^*(\vec{r}) \psi_-(\vec{r})] = \int d\vec{r} [\psi_{\text{inc}}]^\dagger [\psi](\vec{r})$$

$$\Rightarrow \langle \psi | \psi\rangle = \int d\vec{r} [|\psi_+(\vec{r})|^2 + |\psi_-(\vec{r})|^2] = 1$$

$|\psi\rangle$ en general es entrelazado, porque $|\psi\rangle = \sum_{ne} c_{ne} |u_n v_e\rangle$

$$\Rightarrow \psi_+(\vec{r}) = \langle \vec{r}+ | \psi\rangle$$

Si $|\psi\rangle$ fuere producto:

$$|\psi\rangle = |u\rangle \otimes |x\rangle$$

$$|x\rangle = c_+ |+\rangle + c_- |-\rangle$$

$$\psi_+(\vec{r}) = \psi(\vec{r}) c_+$$

$$\left. \begin{array}{l} \langle \vec{r}+ | \psi\rangle = [\langle \vec{r}+ | \otimes \langle + |] [|u\rangle \otimes |x\rangle] = \\ = \langle \vec{r} | u\rangle \langle + | x\rangle = \psi(\vec{r}) c_+ \end{array} \right\}$$

$$\Rightarrow \psi_-(\vec{r}) = \psi(\vec{r}) c_-$$

El espinor queda:

$$[\psi](\vec{r}) = \psi(\vec{r}) \begin{bmatrix} c_+ \\ c_- \end{bmatrix}$$

ψ estado producto

Ej.: Probabilidad de encontrar a la partícula con espín hacia arriba en \vec{r}_0 en el estado $[\Psi](\vec{r}) = \begin{bmatrix} \Psi_+(\vec{r}) \\ \Psi_-(\vec{r}) \end{bmatrix}$

$$|\langle \vec{r}_0 | \Psi \rangle|^2 d\vec{r} = dP d\vec{r}$$

$$P = |\langle \vec{r}_0 | \Psi \rangle|^2 = |\Psi_+(\vec{r}_0)|^2$$

¿Cómo queda el espín?

La partícula tras la medida

hacia arriba:

$$[\Psi'](\vec{r}) = C \begin{bmatrix} \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \\ 0 \end{bmatrix}$$

También puede hacerse: $|\Psi'\rangle =$

$$|\langle \vec{r}_0 | \Psi \rangle|^2 d\vec{r} = dP d\vec{r}$$

$$P = |\langle \vec{r}_0 | \Psi \rangle|^2$$

$$\int \langle \vec{r}_0 | (\Psi_+(\vec{r}) |\vec{r}\rangle + \Psi_-(\vec{r}) |\vec{r}\rangle) d\vec{r} =$$

$$= \int \Psi_+(\vec{r}) \langle \vec{r}_0 | \vec{r} \rangle d\vec{r}$$

función de onda asociada al

ket $|\vec{r}\rangle$ con valor posición \vec{r}_0 :

$$\delta(\vec{r} - \vec{r}_0)$$

$$\int \Psi_+(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) d\vec{r} = \Psi_+(\vec{r}_0)$$

$$P = |\Psi_+(\vec{r}_0)|^2$$

Si medimos solo el espín, ¿probabil?

$$P = \int d\vec{r} \langle \Psi | \Psi \rangle^2 = \int d\vec{r} |\Psi_+(\vec{r})|^2$$

Estado cuántico tras la medida

$$[\Psi'] = \begin{bmatrix} \frac{\Psi_+(\vec{r}_0) \delta(\vec{r} - \vec{r}_0)}{\sqrt{P}} \\ 0 \end{bmatrix}$$

¿Prob de encontrar a la partícula en \vec{r}_0 ?

$$P = [|\Psi_+(\vec{r}_0)|^2 + |\Psi_-(\vec{r}_0)|^2] \rightarrow \text{¿Est. tras la medida?}$$

* Propuesta: Prob de encontrar a part en \vec{r}_0 y $S_x = \frac{\hbar}{2}$

¿Est. cuántico tras la medida? $[\Psi'] = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \\ \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \end{bmatrix}$

OPERADORES.

Estado cuántico : $[\Psi]' = \begin{bmatrix} \Psi_+(\vec{r}) \\ \Psi_-(\vec{r}) \end{bmatrix}$

El operador deberá ser representado por una matriz $[2 \times 2]$

Vamos a ver estas representaciones mediante ejemplos:

Ej.: 1

$S_+ |\Psi\rangle \rightarrow$ Sabiendo que $S_+ |+\rangle = 0$ $S_+ |-\rangle = \hbar |+\rangle$

$$\begin{aligned} S_+ |\Psi\rangle &= S_+ \left[\int d\vec{r}' | \vec{r}'_+ \rangle \langle \vec{r}'_+ | \Psi \rangle + \int d\vec{r}' | \vec{r}'_- \rangle \langle \vec{r}'_- | \Psi \rangle \right] = \\ &= \hbar \int d\vec{r}' \underbrace{S_+ | \vec{r}'_+ \rangle}_{S_+ |+\rangle = 0} \langle \vec{r}'_+ | \Psi \rangle + \int d\vec{r}' \underbrace{S_+ | \vec{r}'_- \rangle}_{S_+ |-\rangle = \hbar |+\rangle} \langle \vec{r}'_- | \Psi \rangle = \hbar |\Psi'\rangle \end{aligned}$$

$$\langle \vec{r}'_+ | \Psi' \rangle = \Psi'_+ = \hbar \int d\vec{r} \langle \vec{r}'_+ | \vec{r}'_+ \rangle \Psi_-(\vec{r}) = \hbar \int d\vec{r} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \Psi_-(\vec{r}) = \hbar \Psi_-(\vec{r})$$

$$\langle \vec{r}'_- | \Psi' \rangle = \Psi'_- = \hbar \int d\vec{r} \langle \vec{r}'_- | \vec{r}'_+ \rangle \Psi_-(\vec{r}) = 0$$

El espín queda:

$$[\Psi'] = \hbar \begin{bmatrix} \Psi_-(\vec{r}) \\ 0 \end{bmatrix}$$

Luego, la matriz es: $S_+ = \hbar \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$

Los operadores de espín conservan su forma

ORBITALES.

$$\left. \begin{aligned} \hat{x} |\Psi\rangle &\rightarrow \langle \vec{r} | \hat{x} | \Psi \rangle = x \Psi(\vec{r}) \\ &\rightarrow \langle \vec{r}_+ | \hat{x} | \Psi \rangle = x \Psi_+(\vec{r}) \\ &\rightarrow \langle \vec{r}_- | \hat{x} | \Psi \rangle = x \Psi_-(\vec{r}) \end{aligned} \right\} \hat{X} = \begin{bmatrix} x & 0 \\ 0 & x \end{bmatrix}$$

Los operadores orbitales son proporcionales a la unidad

$$\langle \psi | A | \psi \rangle = \int d\vec{r} [\psi]^\dagger A [\psi]$$

$$\langle \psi | A | \psi \rangle = \int d\vec{r} [\psi]^\dagger A [\psi]$$

* Propuesta: Calcular el operador correspondiente a $\vec{S} \cdot \vec{p}$

$$\text{Sol.: } \frac{\hbar^2}{2i} \begin{bmatrix} \partial/\partial z & \partial/\partial x - i \partial/\partial y \\ \partial/\partial x + i \partial/\partial y & -\partial/\partial z \end{bmatrix}$$

RESONANCIA DE ESPÍN ELECTRÓNICO (RSE)

Presencia de un campo magnético: \vec{B}_0

$$H_0 = -\vec{H}_s \cdot \vec{B}_0$$

$$\vec{H}_s = \gamma \vec{S}$$

$$\gamma = \frac{2\mu_B}{\hbar} \rightarrow \text{RAZÓN GIROMAGNÉTICA}$$

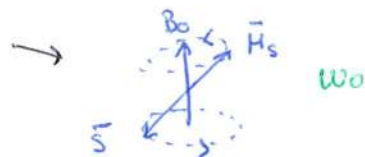
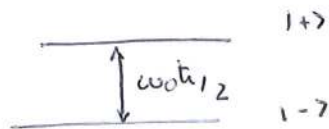
$$H_0 = -\gamma \vec{S} \cdot \vec{B}_0 \rightarrow \vec{B}_0 = B_0 \hat{z} \rightarrow H_0 = \underbrace{-\gamma B_0}_{\omega_0 > 0} S_z = \omega_0 S_z$$

Los autovalores de H_0 son los de S_z , sus autovec. también:

$$|+\rangle; |-\rangle$$

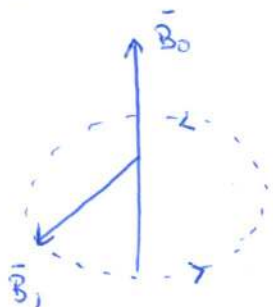
$$H_0 |+\rangle = \omega_0 \frac{\hbar}{2} |+\rangle$$

$$H_0 |-\rangle = -\omega_0 \frac{\hbar}{2} |-\rangle$$



Si se aumenta el campo, \vec{S} y \vec{H}_s girarán más rápido

Si a \vec{B}_0 le añadimos un campo $\perp \vec{B}_1$:



\vec{B}_1 gira con velocidad ω

$$H = -\vec{H}_s \cdot \vec{B} = -\vec{H}_s \cdot [\vec{B}_0 + \vec{B}_1(t)] = -\gamma \vec{S} \cdot [\vec{B}_0 + \vec{B}_1(t)]$$

$$\vec{B}_1(t) = B_1 \cos \omega t \hat{x} + B_1 \sin \omega t \hat{y}$$

$$\omega_1 = -\gamma B_1$$

$$H(t) = \omega_0 S_x + \omega_1 [S_x \cos \omega t + S_y \sin \omega t] = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} \omega_0 & \omega_1 e^{-i\omega t} \\ \omega_1 e^{i\omega t} & -\omega_0 \end{bmatrix}$$

$$P_{-+} = |\langle + | \psi(t) \rangle|^2 = |a_+|^2 = |b_+|^2$$

$$\begin{cases} |\psi(t)\rangle = a_+(t) |+\rangle + a_-(t) |-\rangle \\ i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle \end{cases} \Rightarrow i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} a_+ \\ a_- \end{pmatrix} = H \begin{pmatrix} a_+ \\ a_- \end{pmatrix}$$

Cálculo de vectores y valores propios.

$$i \frac{da_+}{dt} = \frac{\omega_0}{2} a_+ + \omega_1 e^{-i\omega t} a_-$$

$$i \frac{da_-}{dt} = \omega_1 e^{i\omega t} a_+ - \frac{\omega_0}{2} a_-$$

$$b_+ = a_+ e^{-i\frac{\omega}{2}t}$$

$$b_- = a_- e^{i\frac{\omega}{2}t}$$

$$i \frac{db_+}{dt} = -\frac{\Delta\omega}{2} b_+ + \frac{\omega_1}{2} b_-$$

$$i \frac{db_-}{dt} = \frac{\omega_1}{2} b_+ + \frac{\Delta\omega}{2} b_-$$

$$\Delta\omega = \omega - \omega_0$$

Frec de B_1 Frecuencia de Larmor

Si trabajamos en resonancia: $\Delta\omega = 0 \rightarrow \omega = \omega_0$

$$i \frac{db_+}{dt} = \frac{\omega_1}{2} b_- \quad i \frac{db_-}{dt} = \frac{\omega_1}{2} b_+$$

$$\boxed{i \frac{d^2 b_-}{dt^2} = \frac{\omega_1}{2} \frac{db_+}{dt} = \frac{\omega_1}{2} \left(\frac{1}{i} \frac{\omega_1}{2} \right) b_- = \frac{1}{i} \left(\frac{\omega_1}{2} \right)^2 b_-}$$

$$\boxed{i \frac{d^2 b_+}{dt^2} = - \left(\frac{\omega_1}{2} \right)^2 b_+}$$

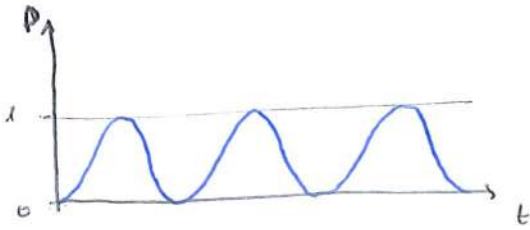
Condiciones iniciales: $a_+ = 0$ $b_+ = 0$ $\frac{db_+}{dt} = \frac{1}{i} \frac{\omega_1}{2}$

$a_- = 1$ $b_- = 1$ $\frac{db_-}{dt} = 0$

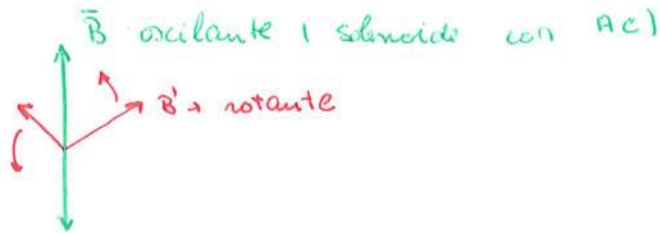
$$b_-(t) = \cos\left(\frac{\omega_1}{2} t\right) \quad \frac{db_-}{dt} = \frac{1}{i} \frac{\omega_1}{2} b_+$$

$$b_+ = \frac{i\gamma}{\omega_1} \left(-\frac{\omega_1}{2} \sin\left(\frac{\omega_1}{2} t\right) \right) = -i \sin\left(\frac{\omega_1}{2} t\right)$$

$$P_{-+} = \sin^2\left(\frac{\omega_1}{2} t\right) \quad P_{+-} = \sin^2\left(-\frac{\gamma B_1}{2} t\right)$$

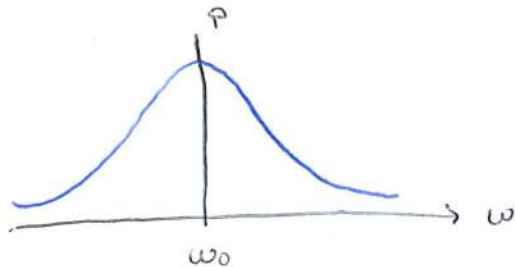
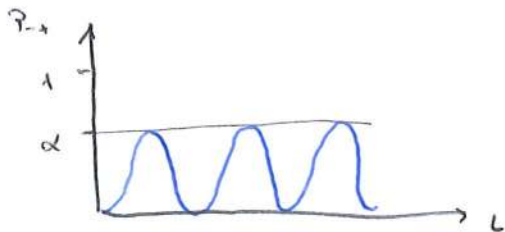


Para establecer un campo \vec{B}_1 que gira, colocamos un campo oscilante, que puede descomponerse en dos campos rotantes.



Si no nos encontramos en condiciones de resonancia:

$$P_{-+}(t) = \frac{\omega_1^2}{\underbrace{\omega_1^2 + (\omega - \omega_0)^2}_{\alpha}} \sin^2\left[\sqrt{\frac{\omega_1^2 + (\omega - \omega_0)^2}{2}} t\right]$$



En resonancia: $\omega = \omega_0 = \gamma B_0 = \frac{g \cdot \mu_B}{\hbar} B_0 \quad \hbar \omega = g \cdot \mu_B \cdot B_0$

ADICIÓN DE MOMENTOS ANGULARES.

$$E_1 \quad \{ |j_1 m_1\rangle \} \quad J_1^2, J_{1z} \quad \bar{J}_1^2$$

$$E_2 \quad \{ |j_2 m_2\rangle \} \quad J_2^2, J_{2z} \quad \bar{J}_2^2$$

$$E = E_1 \otimes E_2$$

$$\left. \begin{aligned} J_1^2 &= j_1(j_1+1)\hbar^2 \quad \text{en } E_1 \\ J_2^2 &= j_2(j_2+1)\hbar^2 \quad \text{en } E_2 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Tambi\u00e9n vale en} \\ E \end{array}$$

$$\text{Base de } E \rightarrow \{ |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle = |j_1 m_1\rangle \otimes |j_2 m_2\rangle \}$$

$$J_{1z} |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle = m_1 \hbar |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle$$

$$J_2^2 | \dots \rangle = j_2(j_2+1)\hbar^2 | \dots \rangle$$

$$j_1 = 1 \quad j_2 = 1/2$$

$$E_1 \rightarrow \{ |1 1\rangle; |1 0\rangle; |1 -1\rangle \}$$

$$E_2 \rightarrow \{ |1/2 1/2\rangle; |1/2 -1/2\rangle \}$$

$$E \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} |1 \frac{1}{2} 1 \frac{1}{2}\rangle, |1 \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}\rangle \\ |1 \frac{1}{2} -1 \frac{1}{2}\rangle, |1 \frac{1}{2} 1 -\frac{1}{2}\rangle, \\ |1 \frac{1}{2} 0 -\frac{1}{2}\rangle, |1 \frac{1}{2} -1 -\frac{1}{2}\rangle \end{array} \right\}$$

Autostados $J_1^2, J_{1z}, J_2^2, J_{2z}$

$$\bar{J} = \bar{J}_1 + \bar{J}_2 \quad |JM\rangle \quad J^2 |JM\rangle = J(J+1)\hbar^2 |JM\rangle$$

$$J_z |JM\rangle = M\hbar |JM\rangle$$

$$J_1^2 |JM\rangle = j_1(j_1+1)\hbar^2 |JM\rangle$$

$$J_2^2 |JM\rangle = j_2(j_2+1)\hbar^2 |JM\rangle$$

$\{ J^2, J_z, J_1^2, J_2^2 \} \rightarrow$ No son autostados de J_{1z} y J_{2z}

Sumar momentos angulares significa cambiar de base,

$$\text{de } \{ J_1^2, J_2^2, J_{1z}, J_{2z} \} \text{ a } \{ J^2, J_z, J_1^2, J_2^2 \}$$

$$J_z |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle = \hbar m |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle$$

$$M_{\max} = j_1 + j_2 \quad \text{porque } \max(m_1) = j_1 \text{ y } \max(m_2) = j_2 \text{ y como}$$

$$M = m_1 + m_2$$

$$\text{Además } -J \leq M \leq J \quad J_{\max} = j_1 + j_2$$

$$J_{\min} = |j_1 - j_2|$$

$$J = J_{\min}, J_{\min} + 1, \dots, J_{\max}$$

Vectores de la nueva base

$$J = 3/2; 1/2$$

$$|3/2 \ 3/2\rangle \quad |3/2 \ -1/2\rangle \quad |1/2 \ 1/2\rangle \quad \rightarrow \text{otra base posible}$$

$$|3/2 \ 1/2\rangle \quad |1/2 \ -3/2\rangle \quad |1/2 \ -1/2\rangle \quad \text{Autovectores de } J^2, J_z, J_1^2, J_2^2$$

$$\sum_{m_1, m_2} |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \langle j_1 j_2 m_1 m_2| = \mathbb{I}$$

$$|JM\rangle = \sum_{m_1, m_2} |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM\rangle$$

Coefficientes de Clebsch-Gordan

Ej.: suma de dos espines $1/2$

$$S_1 = \frac{1}{2} \quad S_2 = \frac{1}{2} \quad |1/2 \ 1/2 \ 1/2 \ 1/2\rangle \quad |1/2 \ 1/2 \ 1/2 \ -1/2\rangle \equiv |+-\rangle$$

$$\uparrow \quad \uparrow$$

$$|1/2 \ 1/2 \ -1/2 \ 1/2\rangle \equiv |-+\rangle \quad |1/2 \ 1/2 \ -1/2 \ -1/2\rangle \equiv |--\rangle$$

Autovectores de $\vec{S}_1^2, \vec{S}_2^2, S_{1z}$ y S_{2z}

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 \quad \text{pero encontrar una base de } \vec{S}^2, S_z = \hbar |JM\rangle$$

$$S = 0, 1$$

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

$$S_- |1 \ 1\rangle = \hbar \sqrt{2} |1 \ 0\rangle$$

$$|1 \ 0\rangle = \frac{1}{\hbar \sqrt{2}} S_- |1 \ 1\rangle = \frac{1}{\hbar \sqrt{2}} [S_{1-} + S_{2-}] |++\rangle = \frac{1}{\hbar \sqrt{2}} [\hbar |+-\rangle + \hbar |+-\rangle] =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} [|1+\rangle + |1-\rangle]$$

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

$$|1-1\rangle = \frac{S_- |10\rangle}{\hbar\sqrt{2}} = |1-\rangle \rightarrow \text{Coef. Clebs-G. vale 1.}$$

$$|00\rangle = \alpha |1-\rangle + \beta |1+\rangle$$

$$\langle 00 | 00 \rangle = 1 = |\alpha|^2 + |\beta|^2$$

Exigimos también orthonormalidad: $\langle 10 | 00 \rangle = 0$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\langle 1-\rangle + \langle 1+\rangle] [\alpha |1-\rangle + \beta |1+\rangle] \rightarrow \alpha + \beta = 0$$

$$\alpha = -\beta = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1+\rangle - |1-\rangle] \rightarrow \text{coef: } \frac{1}{\sqrt{2}}$$

UTILIDAD

Imaginemos que queremos hallar las energías de $H = A \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$

con $S_1 = 1$ y $S_2 = 1/2$

$\{ |s_1, s_{1z}, s_2, s_{2z}\rangle \} \rightarrow$ Base de dimensión 6

H será una matriz 6×6

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = S_{1x} S_{2x} + S_{1y} S_{2y} + S_{1z} S_{2z} = \frac{\hbar^2}{2} [S_{1+} S_{2-} + S_{1-} S_{2+}] + S_{1z} S_{2z}$$

Para calcular los coeficientes de la matriz:

$$\langle \uparrow \uparrow | H | \uparrow \uparrow \rangle \rightarrow$$

$$E_1 = -A\hbar^2$$

$$E_2 = \frac{1}{2} A\hbar^2$$

cada uno de los
es de la base

Si el estado inicial de la partícula es $|11\rangle = |1, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}\rangle$

Habría que sacar los autovectores de la matriz.

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$$

$$S^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{2} [S^2 - S_1^2 - S_2^2]$$

$$H = \frac{1}{2} A [S^2 - S_1^2 - S_2^2]$$

↑ puedo sacar los autovect y autoval. con la tabla

$$|1/2 H\rangle \quad \rightarrow \text{BASE} \quad S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$$

$$\cdot H | \frac{3}{2} H \rangle = \frac{1}{2} A \left[\hbar^2 \frac{3}{2} \left(\frac{3}{2} + 1 \right) - \hbar^2 \cdot 1 \cdot (1+1) + \hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \right] | \frac{3}{2} H \rangle$$

$$\boxed{E_1 = \frac{1}{2} A \hbar^2}$$

Autovalor
deg = 4

$$\begin{array}{l} H = -3/2 \\ H = -1/2 \\ H = 1/2 \\ H = 3/2 \end{array}$$

$$\cdot H | \frac{1}{2} H \rangle = \frac{1}{2} A \left[\hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) - \hbar^2 \cdot 1 \cdot (1+1) - \hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \right] | \frac{1}{2} H \rangle$$

$$\boxed{E_2 = -A \hbar^2}$$

Ahora, en $| \psi \rangle = | 1 \frac{1}{2} - 1 \frac{1}{2} \rangle$ medimos la energía.

¿Qué valores podemos obtener y en qué prob?

$$| \psi \rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} | \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} | \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \rangle$$

Se puede medir $E_1 = \frac{1}{2} A \hbar^2$ con $P(E_1) = 1/3$ y $E_2 = -A \hbar^2$

con $P(E_2) = 2/3$

1.- Consideremos una partícula fija en el espacio, de número de spin $s = 1/2$, y momento magnético proporcional al spin $\vec{M} = \gamma \vec{S}$. El sistema está sometido a un campo magnético uniforme B_0 en una dirección que llamamos z . Considerando que nuestra partícula no tiene energía cinética por estar fija, y la única interacción es con el campo magnético, describir los estados estacionarios del sistema y sus energías. En el instante inicial $t=0$ el sistema está en un estado en el cual el valor de la componente de spin en una dirección determinada \mathbf{u} es $+\hbar/2$. Por lo que sabemos de forma general, el estado se podrá expresar en la forma:

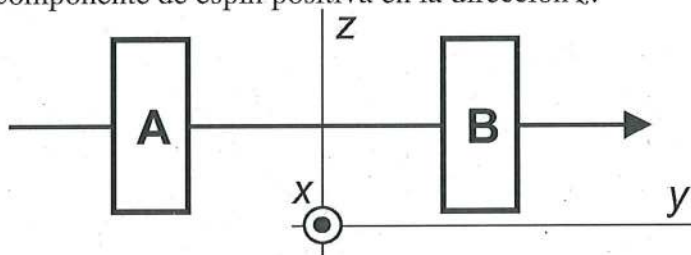
$$|\psi(0)\rangle = \cos\frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}} |+\rangle + \sin\frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}} |-\rangle$$

donde θ y φ son los ángulos esféricos de \mathbf{u} con respecto a las coordenadas cartesianas en las cuales z es la dirección del campo magnético.

a) ¿Cuál es el estado $\Psi(t)$ en un instante $t > 0$ posterior?

b) Calcular y describir la evolución en el tiempo del valor medio del spín $\langle S_x(t) \rangle$, $\langle S_y(t) \rangle$, y $\langle S_z(t) \rangle$.

2.- En la figura, A y B son dos dispositivos Stern-Gerlach que permiten, al estar modificados, solamente el paso de los átomos con componente de espín positiva en la dirección z .



Si la intensidad del haz emergente del dispositivo A es N átomos por segundo, ¿Cuál será la intensidad del haz emergente del segundo dispositivo B, si su eje está girado 90° con respecto al A? Contestar para el caso en que el spin de los átomos sea $s = 1/2$. Repetir el ejercicio cuando el ángulo entre los ejes de los dos dispositivos (perpendicular al eje del haz) es 0° , 180° y 60° .

3.- Un haz de moléculas de spin $s = 1$, masa $= 3.344 \times 10^{-27}$ Kg y momento magnético $\vec{M} = \frac{\mu}{\hbar} \vec{S}$ se propaga a lo largo del eje OY. Un aparato de Stern-Gerlach dirigido según el eje OX deja pasar solo las moléculas para las cuales S_x vale $+\hbar$. El haz emergente atraviesa una región del espacio en la que existe un campo magnético uniforme y constante B dirigido según OZ, y finalmente pasa a través de un segundo aparato de Stern-Gerlach dirigido según el eje OX.

a) Demostrar que finalmente se obtendrán tres haces de moléculas cuyas intensidades son proporcionales a $\cos^4(\omega t/2)$, $2 \sin^2(\omega t/2) \cos^2(\omega t/2)$, $\sin^4(\omega t/2)$,

donde $\omega = \mu B/\hbar$, y t es el tiempo que tarda la molécula en atravesar la región del campo B .

b) Si las moléculas tienen una energía cinética de 25 meV y el campo B actúa a lo largo de una distancia de 20mm, se encuentra que del segundo aparato no emerge ninguna molécula con $S_x = +\hbar$ cuando $B = 1.80$ $(n+1/2)$ mT, con n un entero. Deducir el valor de μ .

Datos para el cálculo numérico : $\hbar = 1.05 \times 10^{-34}$ J seg.

4.- El estado cuántico de espín de un par electrón - positrón es

$$|\psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|e+, p+\rangle + \frac{i}{\sqrt{3}}|e+, p-\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}|e-, p+\rangle + \frac{i}{\sqrt{6}}|e-, p-\rangle,$$

donde $|+\rangle$ y $|-\rangle$ son autoestados de S^2 y S_z y $|e+, p-\rangle$ significa, por ejemplo, que el electrón se encuentra en el estado $|+\rangle$ y el positrón en el estado $|-\rangle$. Medimos S_z para el electrón, ¿qué resultados son posibles y con qué probabilidades?, ¿cuál es el estado cuántico inmediatamente después de la medida? Repetir el problema considerando ahora que el estado inicial es

$$|\psi_2\rangle = \sqrt{\frac{3}{5}}|e+, p-\rangle - \sqrt{\frac{2}{5}}|e-, p+\rangle.$$

Comparando los resultados obtenidos, ¿qué puede decirse de los estados iniciales $|\psi_1\rangle$ y $|\psi_2\rangle$?

5.- El estado cuántico de espín de un par electrón - positrón es:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|e+, p-\rangle - |e-, p+\rangle]$$

donde $|e+, p-\rangle$ significa, por ejemplo, que el electrón se encuentra en el estado $|+\rangle$ y el positrón en el estado $|-\rangle$. Supongamos que para el electrón medimos S_z y para el positrón medimos S_n ,

demostrar que $\langle S_z^e S_n^p \rangle = -\frac{\hbar^2}{4} \cos\theta$.

6.- El estado cuántico de un electrón viene dado por el siguiente espinor:

$$\begin{bmatrix} \langle r+|\psi\rangle \\ \langle r-|\psi\rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_1(r)Y_1^0(\theta, \varphi) \\ f_2(r)Y_1^1(\theta, \varphi) \end{bmatrix}$$

siendo $|+\rangle$ y $|-\rangle$ los autoestados de S^2 y S_z .

- Si se mide la componente z del espín, ¿qué resultados pueden obtenerse y con qué probabilidad?
- ¿Y si se mide la componente x del espín?

7.- Considérese una partícula de espín $1/2$. Sea \mathbf{S} su espín, \mathbf{L} su momento angular y supóngase que el siguiente espinor define su estado cuántico:

$$\begin{bmatrix} \langle r+|\psi\rangle \\ \langle r-|\psi\rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R(r) \left[Y_0^0(\theta, \varphi) + \frac{1}{\sqrt{3}} Y_1^0(\theta, \varphi) \right] \\ \frac{R(r)}{\sqrt{3}} \left[Y_1^1(\theta, \varphi) - Y_1^0(\theta, \varphi) \right] \end{bmatrix},$$

$$\begin{aligned} a) \int_r (|Y_+|^2 + |Y_-|^2) d\tau &= 1 \\ \int R^2 r^2 dr &= 1/2 \end{aligned}$$

Hacer el
primero.

donde r, θ y φ son las coordenadas de la partícula y $R(r)$ una dada función de r .

- ¿Qué condición debe satisfacer $R(r)$ para que el estado cuántico esté normalizado?
- Si medimos S_z , ¿qué resultados son posibles y con qué probabilidades?. Responder lo mismo si medimos L_z ; y también si medimos S_x .
- Una medida de L^2 con la partícula en el estado $|\psi\rangle$ da como resultado cero. ¿Cuál es el estado cuántico de la partícula inmediatamente después de la medida? Responder lo mismo si el resultado de medir L^2 es $2\hbar^2$.

8.- Considerar un sistema formado por dos partículas de spin $1/2$. El hamiltoniano está dado por $H = \left(\frac{4A}{\hbar^2}\right) \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$. Suponer que el sistema está en el estado $|+-\rangle$ para $t \leq 0$. Calcular, en función del tiempo, la probabilidad de encontrar cada uno de los siguientes estados $|++\rangle, |+-\rangle, |--\rangle$ y $|+-\rangle$.

9.- El hamiltoniano de un sistema de dos partículas cuyos espines son $3/2$ y 1 es $H = A(S^2 + \hbar S_z)$, donde S es el espín total del sistema y S_z su componente z .

- Determinar los valores posibles de la energía y su degeneración.
- Se mide la componente z del espín de cada una de las partículas, siendo el resultado $-1/2$ y 0 . Si a continuación se mide la energía del sistema, ¿qué resultados son posibles y con qué probabilidad?
- Suponiendo que al medir la energía se ha obtenido el más alto de los posibles valores, ¿cuál es la probabilidad de que al medir a continuación la componente z del espín de cada una de las partículas se obtenga como resultado $-1/2$ y 0 ?

10.- El positronio es un sistema ligado electrón-positrón. Consideremos los estados $1s$ de dicho sistema. Para ellos, el hamiltoniano del sistema inmerso en un campo magnético $(0,0,B)$ puede escribirse del siguiente modo:

$$H = A\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + 2\frac{\mu_B B}{\hbar}(S_{1z} - S_{2z})$$

donde A es una constante y \mathbf{S}_1 y \mathbf{S}_2 los operadores de spin de las dos partículas. a) Expresar la matriz H a campo nulo en la base de estados estacionarios, indicando los niveles de energía y su degeneración. b) Determinar las energías de dichos niveles en función del campo magnético aplicado B , y dibujar esquemáticamente el correspondiente diagrama de Zeeman.

¿qué es?

3) Al atravesar un aparato de Stern-Gerlach la partícula cambia su dependencia espacial y pasa a un estado propio de la dirección del aparato.

Al atravesar un campo magnético cambia la parte temporal porque cambian las energías de los estados estacionarios.

4) Puede decirse si son modo estacionario.

5) Heja hacer paso a paso de forma matricial

7) Para que un estado cuántico dado por un espacio esté normalizado:

$$\int_{\vec{r}} (|\psi_+(\vec{r})|^2 + |\psi_-(\vec{r})|^2) d\vec{r} = 1.$$

Si queremos medir una variable espacial, por ejemplo

m_z :

$$P(m=1) = \sum_e \left[\int r^2 dr |e^{i\phi} \psi_+(\vec{r})|^2 + \int r^2 dr |e^{-i\phi} \psi_-(\vec{r})|^2 \right]$$

En el estado $m=1$ lo medido solo quedará lo correspondiente a $m=1$

10) La base común a J y J_1^2, J_2^2 no es común a J_{1z} y J_{2z} , luego para hallar la matriz del hamiltoniano hay que calcular $\langle S_z \rangle$

1) Partícula fija en el espacio.

$$s = 1/2 \quad \vec{H} = \gamma \vec{S} \quad \text{Campo: } B_0 \uparrow \hat{u} \quad \gamma < 0$$

Estados estacionarios y energías:

Reproducción de los resultados obtenidos en teoría en RSE

$$H_0 = -\vec{H}_s \cdot \vec{B}_0 \quad \vec{H}_s = \gamma \vec{S} \quad \gamma = \frac{2\mu_B}{\hbar} \rightarrow \text{RAZÓN GIROMAGNÉTICA}$$

$$H_0 = -\gamma \vec{S} \cdot \vec{B}_0 \rightarrow \vec{B}_0 = B_0 \hat{u} \rightarrow H_0 = \underbrace{-\gamma B_0}_{\omega_0} S_z = \omega_0 S_z$$

Como H_0 es proporcional a S_z , los autovalores y autovectores de

H_0 son proporcionales a los de S_z

S_z en la base de sus vectores propios:

$$S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\text{Autovectores: } |s, m\rangle \begin{cases} |1/2, 1/2\rangle = |+\rangle \\ |1/2, -1/2\rangle = |-\rangle \end{cases}$$

$$\text{Autoestados: } \frac{\hbar}{2}, -\frac{\hbar}{2}$$

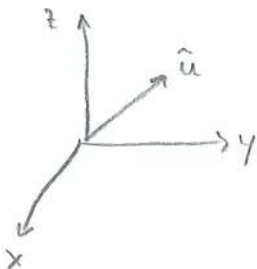
Los estados estacionarios del sistema son $|+\rangle$ y $|-\rangle$ y los

energías son $\frac{\omega_0 \hbar}{2}$ y $-\frac{\omega_0 \hbar}{2}$.

$$\text{En } t=0 \quad S_x = \frac{\hbar}{2} \quad \text{Estado general: } |\psi(0)\rangle = \cos\frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} |+\rangle + \sin\frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} |-\rangle$$

Supongamos que queremos calcular la componente de espín en una

dirección determinada \hat{u}



$$\vec{S} = S_x \hat{x} + S_y \hat{y} + S_z \hat{z}$$

$$\hat{u} = \sin\theta \cos\phi \hat{x} + \sin\theta \sin\phi \hat{y} + \cos\theta \hat{z}$$

$$S_x = \vec{S} \cdot \hat{u} =$$

$$= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \sin\theta \cos\phi + \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \sin\theta \sin\phi$$

$$+ \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \cos\theta$$

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta e^{-i\phi} \\ \sin\theta e^{i\phi} & -\cos\theta \end{pmatrix} \begin{cases} \text{Autovalores: } \pm 1 \\ \text{Autovect: } |+\rangle u = \cos\frac{\theta}{2} |+\rangle + \sin\frac{\theta}{2} e^{i\phi} |-\rangle \\ |-\rangle u = \sin\frac{\theta}{2} |+\rangle - \cos\frac{\theta}{2} e^{i\phi} |-\rangle \end{cases}$$

Entonces, cualquier estado puede expresarse en esta base, tal y como aparece en el enunciado.

a) ¿Cuál es $\langle \psi | \psi \rangle$ en un instante t posterior?

$$\begin{aligned} \langle \psi | \psi \rangle &= \cos^2 \frac{\theta}{2} e^{-i\omega t/2} e^{-i\omega_0 t/2} \langle + | + \rangle + \sin^2 \frac{\theta}{2} e^{i\omega t/2} e^{i\omega_0 t/2} \langle - | - \rangle = \\ &= \cos^2 \frac{\theta}{2} \langle + | + \rangle + \sin^2 \frac{\theta}{2} \langle - | - \rangle \end{aligned}$$

b) $\langle S_x(t) \rangle$, $\langle S_y(t) \rangle$, $\langle S_z(t) \rangle$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \langle S_x(t) \rangle &= \langle \psi | S_x | \psi \rangle = \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} e^{i(\omega + \omega_0)t} \langle + | S_x | - \rangle + \\ &+ \cos^2 \frac{\theta}{2} \langle + | S_x | + \rangle + \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} e^{-i(\omega + \omega_0)t} \langle - | S_x | + \rangle + \sin^2 \frac{\theta}{2} \langle - | S_x | - \rangle \end{aligned}$$

$$\bullet S_x | - \rangle = \frac{1}{2} (S_+ + S_-) | - \rangle = \frac{1}{2} S_+ | - \rangle = \frac{1}{2} \hbar | + \rangle$$

$$\langle + | \frac{1}{2} \hbar | + \rangle = \frac{1}{2} \hbar$$

$$\bullet S_x | + \rangle = \frac{1}{2} (S_+ + S_-) | + \rangle = \frac{1}{2} \hbar | - \rangle$$

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

$$\bullet \langle - | S_x | + \rangle = \frac{1}{2} \hbar \langle - | - \rangle = \frac{1}{2} \hbar$$

$$\langle S_x \rangle = \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} e^{i(\omega + \omega_0)t} \frac{\hbar}{2} + \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} e^{-i(\omega + \omega_0)t} \frac{\hbar}{2} =$$

$$= \hbar \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} \cos(\omega + \omega_0)t = \frac{\hbar}{2} \sin \theta \cos(\omega + \omega_0)t$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \langle S_y(t) \rangle &= \langle \psi | S_y | \psi \rangle = \alpha \gamma e^{i\beta} \langle + | S_y | - \rangle + \alpha^2 \langle + | S_y | + \rangle + \alpha \gamma e^{-i\beta} \langle - | S_y | + \rangle \\ &+ \gamma^2 \langle - | S_y | - \rangle = \end{aligned}$$

$$S_y = (S_- - S_+) \frac{i\hbar}{2}$$

$$\bullet \langle + | S_y | - \rangle = \frac{i\hbar}{2} \langle + | (S_- - S_+) | - \rangle = -\frac{i\hbar}{2} \langle + | + \rangle = -\frac{i\hbar}{2}$$

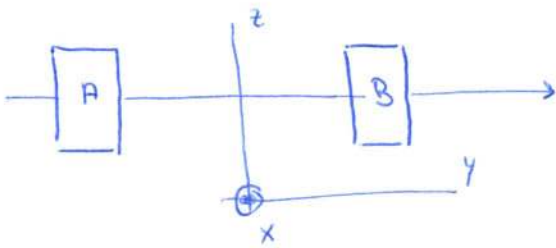
$$\bullet \langle - | S_y | + \rangle = \frac{i\hbar}{2} \langle - | (S_- - S_+) | + \rangle = \frac{i\hbar}{2} \langle - | - \rangle = \frac{i\hbar}{2}$$

$$\langle S_y(t) \rangle = -\frac{i\hbar}{2} \alpha \gamma e^{i\beta} + \frac{i\hbar}{2} \alpha \gamma e^{-i\beta} = \hbar \alpha \gamma \left(\frac{e^{i\beta} - e^{-i\beta}}{2i} \right) = \hbar \alpha \gamma \sin(\beta)$$

$$\langle S_y(t) \rangle = \frac{\hbar}{2} \sin \theta \sin(\omega + \omega_0)t$$

$$\langle S_z(t) \rangle = \frac{\hbar}{2} \cos \theta$$

2)



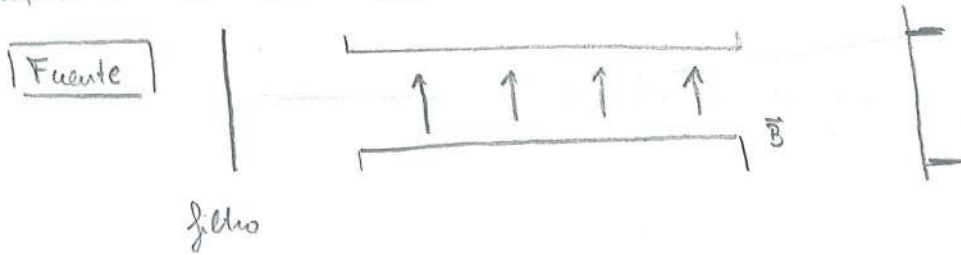
$S = +1/2$

Solo pasan los átomos con espín en dirección $+z$

$I_{emA} = N \frac{dt}{s}$

I_{emB} si su eje está girado 90° con respecto al de A

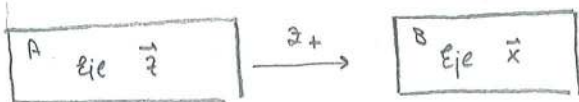
Dispositivo de Stern-Gerlach:



Supongamos que el eje del A es el que se indica arriba (horizontal)

Solamente pasarán aquellos átomos para los cuales $M_s = +1/2$

Por el dispositivo A pasan N átomos: $A \perp B$



A \rightarrow aplica S_+
 B \rightarrow aplica $\frac{1}{2} S_-$

Los partículas que salen de A vienen descritos por el vector $|+\rangle$

Si el siguiente dispositivo hace que solo pasen las partículas

con $|+\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}} [|+\rangle + |-\rangle]$

Nuestras partículas tienen estado $|+\rangle \rightarrow \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \langle + | + \rangle \right|^2 = 1/2 \rightarrow$ Prob de que las partículas emerjan

Pasa una fracción de $\frac{1}{2} \rightarrow \boxed{I = \frac{1}{2} N}$

Lo que acaba de realizarse es una selección de átomos en determinados

estados de espín. Girando el eje del dispositivo en cualquier dirección

se obtienen átomos con su momento de espín orientado en dicho dir.

Los dispositivos sucesivos de Stern-Gerlach funcionan como un sistema que permite medir o analizar el estado de espín.

Realizando una analogía con la óptica, el primer dispositivo podría considerarse un polarizador y el segundo un analizador.

Para un ángulo general entre los ejes, se tiene que:

De A siempre salen átomos en el estado $|+\rangle$

B deja pasar aquellas que se encuentran en el estado

$$|+\rangle_u = \cos \frac{\theta}{2} |+\rangle + \sin \frac{\theta}{2} |-\rangle$$

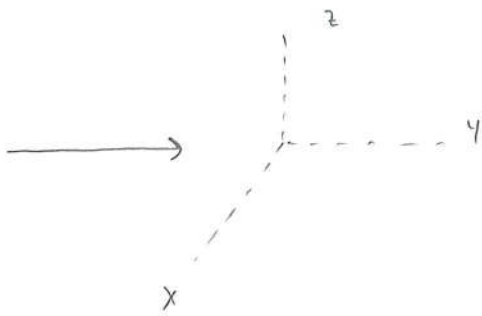
$$|\langle + | + \rangle_u|^2 = \cos^2 \frac{\theta}{2} |\langle + | + \rangle|^2 = \cos^2 \frac{\theta}{2}$$

$I_{0^\circ} = N$ los intensidades corresponden a la probabilidad de encontrar a los partículas en los estados propios de B. (en los $|+\rangle_B$)

$I_{180^\circ} = 0$

$I_{60^\circ} = 3/4 \cdot N$

3) $s=1$ $m = 3.344 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ $\bar{h} = \frac{h}{2\pi}$



Para espín $s=1$ los estados estacionarios de S^2 y de S_z serán $|s, m\rangle$:

$$|1, -1\rangle; |1, 0\rangle; |1, 1\rangle$$

Notación:

$$|1, -1\rangle \equiv |-\rangle \quad (\lambda = -\hbar)$$

$$|1, 0\rangle \equiv |0\rangle \quad (\lambda = 0)$$

$$|1, 1\rangle \equiv |+\rangle \quad (\lambda = \hbar)$$

Entonces, los partículas que inciden se encontrarán en un

estado general $|\psi\rangle = \alpha|+\rangle + \beta|0\rangle + \gamma|-\rangle$

Calculamos los autoestados de S_x y S_y

$$S_+ |1\rangle = \hbar \cdot 0 \Rightarrow S_+ |1\rangle = 0$$

$$S_+ |0\rangle = \sqrt{2} \hbar |1\rangle$$

$$S_+ |-1\rangle = \sqrt{2} \hbar |0\rangle$$

$$S_- |1\rangle = \sqrt{2} \hbar |0\rangle$$

$$S_- |0\rangle = \sqrt{2} \hbar |-1\rangle$$

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

$$S_+ = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} \hbar & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \hbar \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} |1\rangle \\ |0\rangle \\ |-1\rangle \end{matrix}$$

$$S_- = \sqrt{2} \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$S_x = \frac{1}{2} (S_+ + S_-) = \frac{\sqrt{2} \hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= -\sqrt{2} \frac{\hbar}{\sqrt{2}} = -\hbar \\ \lambda_2 &= \hbar \\ \lambda_3 &= 0 \end{aligned}$$

Debe ser más + comprobar

$$|1\rangle_x = \frac{1}{2} (|1\rangle - \sqrt{2}|0\rangle + |-1\rangle) \rightarrow |\psi\rangle = \frac{1}{2} (|1\rangle + \sqrt{2}|0\rangle + |-1\rangle)$$

$$|0\rangle_x = \frac{1}{2} (|1\rangle + \sqrt{2}|0\rangle + |-1\rangle)$$

$$|-1\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (|-1\rangle + |1\rangle)$$

$$S_y = \frac{1}{2i} (S_+ - S_-) = \frac{\sqrt{2} \hbar}{2i} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \hbar \\ \lambda_2 &= -\hbar \\ \lambda_3 &= 0 \end{aligned}$$

$$|1\rangle_y = \frac{1}{2} (|-1\rangle - i\sqrt{2}|0\rangle + |1\rangle)$$

$$|0\rangle_y = \frac{1}{2} (|-1\rangle + i\sqrt{2}|0\rangle + |1\rangle)$$

$$|-1\rangle_y = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle + |-1\rangle)$$

El primer dispositivo solo deja pasar el estado $|1\rangle_x$

$$|\langle \psi | 1 \rangle_x|^2 = \frac{\alpha^2}{4} |\langle 1 | 1 \rangle|^2 - 2\beta^2 |\langle 0 | 0 \rangle|^2 + \frac{\gamma^2}{4} \langle -1 | -1 \rangle = \frac{\alpha^2}{4} - 2\beta^2 + \frac{\gamma^2}{4}$$

partículas que pasan del nivel inicial.

Entonces: $|\psi'\rangle = |1\rangle_x + |1\rangle_x$

A continuación \rightarrow campo en la dirección 2

Ahora, existe un campo magnético \vec{B}_0 en la dirección z

$$H_0 = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_0 = -\frac{\mu}{\hbar} S_z B_0 = -\omega S_z$$

Los autoestados de la partícula serán entonces los autoestados de S_z :

$$|1\rangle, |0\rangle \text{ y } |-1\rangle$$

Como la partícula se encuentra en una combinación de estos estados

$$|1\rangle_x \longrightarrow \begin{array}{cccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \end{array}$$

El estado inicial es $|1\rangle_x$ y los estados estacionarios del sistema

$$\text{son } |1\rangle, |0\rangle \text{ y } |-1\rangle$$

El haz de partículas se desvía.

$$H|1\rangle = -\omega \hbar |1\rangle$$

$$H|0\rangle = 0$$

$$H|-1\rangle = \omega \hbar |-1\rangle$$

$$|W(t)\rangle = \frac{1}{2} \left[e^{i\omega t} |1\rangle + \sqrt{2} |0\rangle + e^{-i\omega t} |-1\rangle \right]$$

$$\hbar \rightarrow \frac{1}{2} [|1\rangle + \sqrt{2} |0\rangle + |-1\rangle]$$

$$0 \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [|1\rangle - |-1\rangle]$$

$$-\hbar \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [|1\rangle - \sqrt{2} |0\rangle + |-1\rangle]$$

Autovectores de S_x .

$$a) P_{\hbar} = |\langle 1|W(t)\rangle|^2 = \cos^4 \frac{\omega}{2} t$$

$$P_0 = |\langle 0|W(t)\rangle|^2 = 2 \sin^2 \frac{\omega t}{2} \cos^2 \frac{\omega t}{2}$$

$$P_{-\hbar} = |\langle -1|W(t)\rangle|^2 = \sin^4 \frac{\omega}{2} t$$

b) z : tiempo que pasa en el campo \vec{B} .

$$\cos \frac{\omega z}{2} = 0$$

$$\frac{\omega z}{2} = (2n+1) \frac{\pi}{2} = (n+1/2) \pi$$

Substituyendo ω por su valor $B = 1.8 \cdot 10^{-3} \ln(1/2)$

$$v = \sqrt{\frac{2E}{m}} \rightarrow \mu = 2.85 \cdot 10^{-26} \text{ J/T}$$

$$5) |\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|e_+, p+\rangle - |e_-, p+\rangle] \quad \langle S_z^e S_n^p \rangle = -\frac{\hbar^2}{4} \cos\theta$$

$$S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad S_n = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta e^{-i\phi} \\ \sin\theta e^{i\phi} & -\cos\theta \end{pmatrix}$$

$$S_z \cdot S_n = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta e^{i\phi} \\ \sin\theta e^{i\phi} & -\cos\theta \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta e^{i\phi} \\ -\sin\theta e^{i\phi} & \cos\theta \end{pmatrix}$$

$$\langle S_z^e S_n^p \rangle = \langle \psi | S_z^e S_n^p | \psi \rangle$$

$$S_z^e S_n^p | \psi \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} S_z |e_+\rangle \otimes S_n^p |p+\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} S_z |e_-\rangle \otimes S_n^p |p+\rangle$$

$$\Rightarrow S_z |e_+\rangle = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} |e_+\rangle \Rightarrow S_z |e_-\rangle = -\frac{\hbar}{2} |e_-\rangle$$

$$\Rightarrow S_n |p+\rangle = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta e^{i\phi} \\ \sin\theta e^{i\phi} & -\cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \sin\theta e^{i\phi} \\ -\cos\theta \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} (\sin\theta e^{i\phi} |p+\rangle - \cos\theta |p-\rangle)$$

$$\Rightarrow S_n |p-\rangle = \frac{\hbar}{2} (\cos\theta |p+\rangle + \sin\theta e^{i\phi} |p-\rangle)$$

$$S_z |e_+\rangle \otimes S_n^p |p+\rangle = \frac{\hbar^2}{4} |e_+\rangle \otimes (\sin\theta e^{i\phi} |p+\rangle - \cos\theta |p-\rangle) = \frac{\hbar^2}{4} \sin\theta e^{i\phi} |e_+, p+\rangle - \frac{\hbar^2}{4} \cos\theta |e_+, p-\rangle$$

$$S_z |e_-\rangle \otimes S_n^p |p+\rangle = -\frac{\hbar^2}{4} \cos\theta |e_-, p+\rangle - \frac{\hbar^2}{4} \sin\theta e^{i\phi} |e_-, p-\rangle$$

$$\text{BASE: } \begin{cases} |e_+, p+\rangle \equiv |++\rangle, & |e_+, p-\rangle \equiv |+-\rangle, & |e_-, p+\rangle \equiv |-+\rangle, & |e_-, p-\rangle \equiv |--\rangle \end{cases}$$

$$\langle \psi | S_z^e S_n^p | \psi \rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1/\sqrt{2} \\ -1/\sqrt{2} \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\hbar^2}{4} \sin\theta e^{i\phi} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\hbar^2}{4} \cos\theta & +\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\hbar^2}{4} \cos\theta & +\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\hbar^2}{4} \sin\theta e^{i\phi} \end{pmatrix} =$$

$$= -\frac{\hbar^2}{8} \cos\theta - \frac{\hbar^2}{8} \cos\theta = \boxed{-\frac{\hbar^2}{4} \cos\theta}$$

6) Espinor:
$$\begin{bmatrix} \langle r+1|\psi\rangle \\ \langle r-1|\psi\rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_1(r) Y_1^0(\theta, \varphi) \\ f_2(r) Y_1^1(\theta, \varphi) \end{bmatrix}$$

a) Se mide la componente z del espin. Resultados y prob?

$$dP = |\langle r+1|\psi\rangle|^2 dr \rightarrow \overline{P} = \int f_1^2(r) |Y_1^0(\theta, \varphi)|^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi = \int_r f_1^2(r) dr \cdot r^2$$

Probabilidad de medir $\hbar/2$

condición normaliz.

$$dP = |\langle r-1|\psi\rangle|^2 dr \rightarrow \overline{P} = \int f_2^2(r) |Y_1^1(\theta, \varphi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi = \int_r f_2^2(r) dr \cdot r^2$$

Probabilidad de medir $-\hbar/2$

b) Se mide la componente x del espin S_x

$$|+\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}} [|+\rangle + |-\rangle] \quad |-\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}} [|+\rangle - |-\rangle]$$

$$|+\rangle_x - |-\rangle_x = |-\rangle - |+\rangle = |-\rangle(1-i) \rightarrow |-\rangle = \frac{1}{1-i} (|+\rangle_x - |-\rangle_x)$$

$$dP = |\langle r+x|\psi\rangle|^2 dr = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \langle r+1|\psi\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle r-1|\psi\rangle \right|^2 dr =$$

$$= \left| \frac{1}{\sqrt{2}} f_1(r) Y_1^0(\theta, \varphi) + \frac{1}{\sqrt{2}} f_2(r) Y_1^1(\theta, \varphi) \right|^2 dr \rightarrow \overline{P} = \int \left| \frac{1}{\sqrt{2}} f_1(r) Y_1^0(\theta, \varphi) + \frac{1}{\sqrt{2}} f_2(r) Y_1^1(\theta, \varphi) \right|^2 dr =$$

$$= \frac{1}{2} \left[\int r^2 dr f_1^2(r) + \int r^2 dr f_2^2(r) + 2 \int f_1(r) f_2(r) Y_1^0 Y_1^1 r^2 dr d\Omega \right] = \frac{1}{2}$$

7) Partícula de espin $\frac{1}{2}$. Si su espin y L su momento angular

$$\begin{bmatrix} \langle r+1|\psi\rangle \\ \langle r-1|\psi\rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R(r) \left[Y_0^0(\theta, \varphi) + \frac{1}{\sqrt{3}} Y_1^0(\theta, \varphi) \right] \\ \frac{R(r)}{\sqrt{3}} \left[Y_1^1(\theta, \varphi) - Y_1^0(\theta, \varphi) \right] \end{bmatrix}$$

a) Condición de normalización.

$$\int |\langle r|\psi\rangle|^2 dr = 1 \rightarrow \int d\vec{r} [|Y_0^0|^2 + |Y_1^1 - Y_1^0|^2] = 1 \rightarrow$$

$$\rightarrow \int d\vec{r} \left(R^2(r) \cdot |Y_0^0(\theta, \varphi)|^2 + \frac{1}{3} |Y_1^1(\theta, \varphi) - Y_1^0(\theta, \varphi)|^2 \right) =$$

$$= \int_0^\infty r^2 R dr = \frac{1}{2}$$

$$P(|s_z = \frac{\hbar}{2}) = \int d\vec{r} |\langle \vec{r} | \psi \rangle|^2 = \int d\vec{r} |\psi|^2 = \underbrace{\int R^2 r^2 dr}_{1/2} \int d\Omega \left[\frac{1}{\sqrt{3}} Y_0^0 + \frac{1}{\sqrt{3}} Y_1^0 \right] \left[\frac{1}{\sqrt{3}} Y_0^0 + \frac{1}{\sqrt{3}} Y_1^0 \right] = \frac{1}{2} (1 + 1/3) = 2/3$$

$$P(|s_z = -\frac{\hbar}{2}) = \int d\vec{r} |\langle \vec{r} | \psi \rangle|^2 = \int d\vec{r} |\psi|^2 = 1/3$$

Ahora medimos L_z . Probabilidad de medir L y L_z y

obtener como resultado $l m$

$$P(l, m) = \sum_{i=1}^{g_l} |\langle \psi_i | \psi \rangle|^2 \rightarrow P(L, L_z = l m) = \int_0^{\infty} r^2 dr \left| \int d\Omega Y_l^{m*}(\theta, \phi) \psi(r, \theta, \phi) \right|^2$$

$$P(L^2 = l) = \sum_{m=-l}^l \int_0^{\infty} r^2 dr \left| \int d\Omega Y_l^{m*} \psi(r, \theta, \phi) \right|^2 \rightarrow \text{Varía } m$$

$$P(L_z = m \hbar) = \sum_{l=m}^{\infty} \boxed{} \rightarrow \text{Varía } l$$

Si lo extendemos al espín, todo es totalmente análogo

Si medimos L_z solo podremos medir \hbar y 0

$$P(L_z = \hbar) = \sum_l \int_0^{\infty} r^2 dr \left| \int d\Omega Y_l^{1*} \psi_+ \right|^2 + \sum_l \int_0^{\infty} r^2 dr \left| \int d\Omega Y_l^{1*} \psi_- \right|^2$$

Calculamos una de las integrales como ejemplo:

$$\int d\Omega Y_l^{1*} \psi_+ = R(r) \int d\Omega Y_l^{1*} \left[\frac{1}{\sqrt{3}} Y_0^0 + \frac{1}{\sqrt{3}} Y_1^0 \right] = 0$$

$$\int d\Omega Y_l^{1*} \psi_- = \frac{R(r)}{\sqrt{3}} \int d\Omega Y_l^{1*} [Y_1^1 - Y_1^0] = \frac{R(r)}{\sqrt{3}} \text{ si } l=1$$

Luego la suma desaparece, ya que solo hay un

término: $l=1$

$$P(L_z = \hbar) = \int r^2 dr \frac{R^2(r)}{3} = 1/6$$

$$P(L_z = 0) = 5/6$$

Si medimos S_x :

$$\int d\vec{r} |\langle \vec{r}+ | \psi \rangle|^2 = 1/3 \quad \text{Para } S_x = \hbar/2$$

$$|\vec{r}+\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\vec{r}+\rangle + |\vec{r}-\rangle]$$

$$\langle \vec{r}+ | \psi \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\langle \vec{r}+ | \psi \rangle + \langle \vec{r}- | \psi \rangle] = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_+ + \psi_-]$$

Para $S_x = -\hbar/2$ es igual pero utilizando $|\vec{r}-\rangle$

El resultado es $2/3$

c) Estado tras la medida.

A partir de la cuenta anterior de medir L^2 , sabemos que valores podemos medir

Supongamos que encontramos $L^2 = 0$

El espín quedará: $[\psi] = \begin{bmatrix} C R(\alpha) \psi_0 \\ 0 \end{bmatrix} \rightarrow$ hay que normalizar

$$[\psi]' = \sqrt{2} \begin{bmatrix} R(\alpha) \psi_0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Si al medir encontramos $2\hbar^2$:

$$[\psi]' = C \begin{bmatrix} R(\alpha) \psi_0 / \sqrt{3} \\ \frac{R(\alpha)}{\sqrt{3}} [\psi_1 - \psi_0] \end{bmatrix}$$

$$\int r^2 R^2 dr = \frac{1}{2} \rightarrow [\psi]' = \sqrt{\frac{2}{3}} R(\alpha) \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_1 - \psi_0 \end{bmatrix}$$

8) $H = \frac{4A}{\hbar^2} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ Dos part. de espín $\frac{1}{2}$. Base: $\{ |1+\rangle, |1+\rangle, |1+\rangle, |1-\rangle \}$

$$\vec{J} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 \rightarrow J^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \rightarrow \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{2} [J^2 - S_1^2 - S_2^2]$$

$$H = \frac{2A}{\hbar^2} [J^2 - S_1^2 - S_2^2] \quad \text{Autovalores: } |JM\rangle \quad J_{\min} = 0, J_{\max} = 1$$

$$\{ |JM\rangle_4 = \{ |11\rangle, |10\rangle, |1,-1\rangle, |00\rangle \}$$

los autovalores son:

$$H|1M\rangle = \frac{2A}{\hbar^2} [J^2 - S_1^2 - S_2^2] |1M\rangle = \frac{2A}{\hbar^2} \left[1(1+1)\hbar^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2 \right] |1M\rangle$$

= $A|1M\rangle$ autovalor con $g=3$

$$H|00\rangle = \frac{2A}{\hbar^2} \left[0(0+0)\hbar^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2 \right] |00\rangle = -3A |00\rangle$$

$$H = \begin{pmatrix} A & & & 0 \\ & A & & \\ & & A & \\ 0 & & & -3A \end{pmatrix}$$

b) $|1\rangle = |1+-\rangle$

No es autoestado, por lo que cambia con el tiempo

$$|1+-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |10\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |100\rangle$$

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|10\rangle e^{-i\frac{A}{\hbar}t} + |100\rangle e^{i\frac{3A}{\hbar}t} \right)$$

$$P_{++}(t) = |\langle ++ | \psi(t) \rangle|^2 = 0 \quad P_{+-}(t) = |\langle +- | \psi(t) \rangle|^2 = \cos^2 \left(\frac{2A}{\hbar} t \right)$$

$$P_{-+}(t) = |\langle -+ | \psi(t) \rangle|^2 = \sin^2 \left(\frac{2A}{\hbar} t \right) \quad P_{--}(t) = |\langle -- | \psi(t) \rangle|^2 = 0$$

9) $S_1 = \frac{3}{2}$ $S_2 = 1$ $H = A(S^2 + kS_2)$ Base antigua: $\{|S_1, S_2, S_{z1}, S_{z2}\}$

$S = S_1 + S_2$ S_2 componente z de S

a) $S_{max} = 5/2$ Base: $\{|S_1, S_2, S_m\rangle\}$ como S_1 y S_2 son constantes, nombraremos $S_{min} = 1/2$ los elementos de la base en función únicamente de S y m
 $S_{tot} = 3/2$

BASE: $\{| \frac{5}{2}, -\frac{5}{2} \rangle, | \frac{5}{2}, -\frac{3}{2} \rangle, | \frac{5}{2}, -\frac{1}{2} \rangle, | \frac{5}{2}, \frac{1}{2} \rangle, | \frac{5}{2}, \frac{3}{2} \rangle, | \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \rangle, | \frac{1}{2}, \frac{5}{2} \rangle, | \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \rangle, | \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle, | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle, | \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \rangle, | \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \rangle, | \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \rangle, | \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \rangle\}$ 12 elementos

¿Cuáles son los posibles valores de energía?

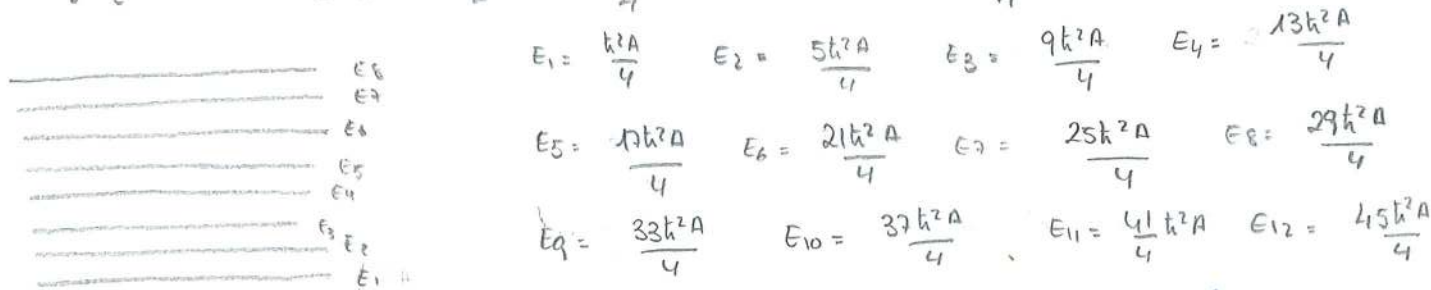
$H | \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \rangle = A (k^2 \frac{3}{2} (\frac{5}{2} + 1) - \frac{5}{2} k^2) = \frac{25}{4} k^2 A$ $g=1$ $H | \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \rangle = \frac{9}{4} k^2 A$ $H | \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \rangle = \frac{21}{4} k^2 A$

$H | \frac{5}{2}, -\frac{3}{2} \rangle = A (k^2 \frac{5}{2} (\frac{5}{2} + 1) - \frac{3}{2} k^2) = \frac{29}{4} k^2 A$ $g=1$ $H | \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \rangle = \frac{13}{4} k^2 A$

$H | \frac{5}{2}, -\frac{1}{2} \rangle = A (k^2 \frac{5}{2} (\frac{5}{2} + 1) - \frac{1}{2} k^2) = \frac{33}{4} k^2 A$ $g=1$ $H | \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \rangle = \frac{17}{4} k^2 A$

$H | \frac{5}{2}, \frac{1}{2} \rangle = \frac{37}{4} k^2 A$ $g=1$ $H | \frac{5}{2}, \frac{3}{2} \rangle = \frac{41}{4} k^2 A$ $g=1$ $H | \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \rangle = \frac{45}{4} k^2 A$ $g=1$

$H | \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle = A (k^2 \frac{1}{2} (\frac{1}{2} + 1) + \frac{1}{2} k^2) = \frac{3}{4} k^2 A$ $H | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle = \frac{1}{4} k^2 A$



b) Se mide y se obtienen dos valores para $S_z = -\frac{1}{2}$ y 0. Tras la

medida, valores posibles de E ?

Solo queda una combinación correspondiente a los autovalores con $S_{z1} = -\frac{1}{2}$ $S_{z2} = 0$

Hay que expresar $| \frac{3}{2}, 1, -\frac{1}{2}, 0 \rangle$ en la base nueva

$| \frac{3}{2}, 1, -\frac{1}{2}, 0 \rangle = \sqrt{\frac{3}{5}} | \frac{5}{2}, -\frac{1}{2} \rangle - \frac{1}{\sqrt{15}} | \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \rangle - \frac{1}{\sqrt{15}} | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle$

Si se mide ahora la energía del sistema podrá encontrarse

$\frac{33k^2 A}{4}$ con $P = \frac{3}{5}$, $\frac{13}{4} k^2 A$ con $P = \frac{1}{15}$ y $\frac{k^2 A}{4}$ con $P = \frac{1}{3}$

c) Se obtiene $\frac{33\hbar^2 A}{4}$ ¿Prob de $S_1 = -\frac{1}{2}$ y $S_2 = 0$?

Tras la medida, el sistema queda en: $|\frac{5}{2} -\frac{1}{2}\rangle$

Expresamos el vector en la base antigua:

$$|\frac{5}{2} -\frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{3}{10}} |\frac{1}{2} -1\rangle + \sqrt{\frac{3}{5}} |-\frac{1}{2} 0\rangle + \sqrt{\frac{1}{10}} |-\frac{3}{2} 1\rangle$$

La probabilidad es $3/5$

10) $H = A \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + 2 \frac{\mu_B B}{\hbar} (S_{1z} - S_{2z})$

a) A campo nulo, matriz H

A campo nulo: $H = A \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{A}{2} (S^2 - S_1^2 - S_2^2)$

Estados estacionarios: $\hbar |S_1, S_2, S_m\rangle$ con $S_1 = 1/2$ $S_2 = 1/2$ $S \in \{0, 1\}$

y $m = 0, 1, -1$

Base nueva: $\hbar |1, 1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle, |0, 0\rangle$

Valores de la energía:

$$H|1, 1\rangle = A\hbar^2 (1+1) - A\hbar^2 (\frac{1}{2}+1) \cdot \frac{1}{2} - A\hbar^2 \frac{1}{2} (\frac{1}{2}+1) = \frac{\hbar^2 A}{2} \quad g=3 \quad \left. \vphantom{H|1, 1\rangle} \right\} \text{Hay algo mal}$$

$$H|0, 0\rangle = 0 \rightarrow X$$

$$H = \frac{\hbar^2 A}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 \end{pmatrix}$$

b) Introducimos el campo:

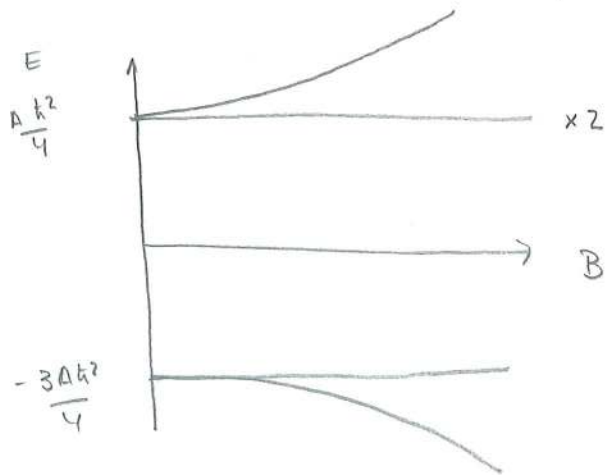
$$H = \begin{pmatrix} \frac{A\hbar^2}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{A\hbar^2}{4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{A\hbar^2}{4} & 2\mu_B B \\ 0 & 0 & 2\mu_B B & -\frac{3A\hbar^2}{4} \end{pmatrix}$$

$\langle 1, -1 | S_{1z} | 0, 0 \rangle$
 \hookrightarrow a dij

$$E_1 = E_2 = \frac{A\hbar^2}{4} \quad E_3 = -\frac{A\hbar^2}{4} + \sqrt{\left(\frac{A\hbar^2}{2}\right)^2 + 4\mu_B^2 B^2}$$

$$E_4 = -\frac{A\hbar^2}{4} - \sqrt{\left(\frac{A\hbar^2}{2}\right)^2 + 4\mu_B^2 B^2}$$

Diagrama de Zeeman: E en función de B



MÉTODOS APROXIMADOS.

Vamos a analizar H que no dependan del tiempo

TEORÍA DE PERTURBACIONES

$$H = H_0 + W$$

$H_0 \rightarrow$ hamiltoniano conocido

$W \rightarrow$ perturbación que no permite una solución analítica.

$W \ll H_0 \rightarrow$ los elementos de matriz de $W: | \langle n | W | m \rangle | \ll | E_n - E_m |$

Entonces:

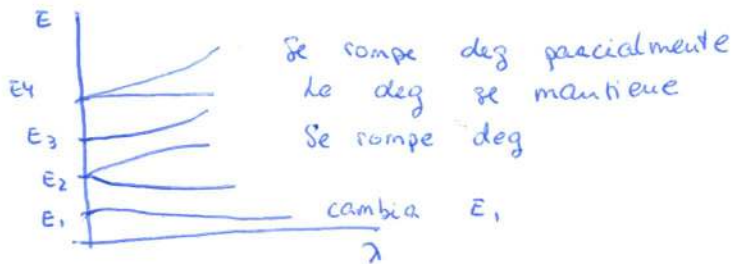
$$H = H_0 + \lambda \hat{W} \quad \lambda \in \mathbb{R} \text{ y } \lambda \ll 1$$

Conocemos los autoestados de H_0 :

$$H_0 | \psi_n^i \rangle = E_n^i | \psi_n^i \rangle$$

$$\sum_{n,i} | \psi_n^i \rangle \langle \psi_n^i | = \mathbb{I}$$

$$\langle \psi_n^i | \psi_m^j \rangle = \delta_{nm} \delta_{ij}$$



$$H(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle = E(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle \rightarrow \text{No se sabe resolver}$$

$$H_0 = \begin{pmatrix} & 0 \\ & \\ 0 & \end{pmatrix} \quad W = \begin{pmatrix} ? & \\ & ? \end{pmatrix} \text{ Hermitico}$$

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

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

$$[H_0 + \lambda \hat{W}] \left[\sum_{q=0}^{\infty} \lambda^q | q \rangle \right] = \left[\sum_{q=0}^{\infty} \lambda^q E_q \right] \left[\sum_{q=0}^{\infty} \lambda^q | q \rangle \right]$$

$$\boxed{H_0 | 0 \rangle = E_0 | 0 \rangle \quad [1]}$$

$$H_0 | 1 \rangle + W | 0 \rangle = E_0 | 1 \rangle + E_1 | 0 \rangle$$

$$\boxed{[2] \rightarrow (H_0 - E_0) | 1 \rangle + (\hat{W} - E_1) | 0 \rangle = 0}$$

$$H_0 | 2 \rangle + W | 1 \rangle = E_0 | 2 \rangle + E_1 | 1 \rangle + E_2 | 0 \rangle$$

$$\boxed{[3] \rightarrow (H_0 - E_0) | 2 \rangle + (\hat{W} - E_1) | 1 \rangle - E_2 | 0 \rangle = 0}$$

TEMA 2

$$\langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle = 1$$

$$\langle 0 | \psi(\lambda) \rangle \Rightarrow \text{real}$$

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

$$[4]$$

$$= \langle 0 | 0 \rangle + \lambda \langle 0 | 1 \rangle + \lambda \langle 1 | 0 \rangle + \sigma(\lambda^2) = 1 \Rightarrow$$

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

$$\Rightarrow \langle 0 | \psi(\lambda) \rangle = \langle 0 | 0 \rangle + \lambda \langle 0 | 1 \rangle + \sigma(\lambda^2) \rightarrow \text{real} \rightarrow \langle 0 | 1 \rangle \rightarrow \text{real}$$

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

$$2 \langle 0 | 1 \rangle = 0 \Rightarrow \langle 0 | 1 \rangle = \langle 1 | 0 \rangle = 0 \quad [5]$$

$$\langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle = [\langle 0 | + \lambda \langle 1 | + \lambda^2 \langle 2 |] [| 0 \rangle + \lambda | 1 \rangle + \lambda^2 | 2 \rangle] + \sigma(\lambda^5) =$$

$$= \langle 0 | 0 \rangle + \lambda \langle 0 | 1 \rangle + \lambda^2 \langle 0 | 2 \rangle + \lambda \langle 1 | 0 \rangle + \lambda^2 \langle 1 | 1 \rangle + \lambda^2 \langle 2 | 2 \rangle$$

$$+ \sigma(\lambda^5) = 1 \Rightarrow \langle 0 | 2 \rangle + \langle 2 | 0 \rangle + \langle 1 | 1 \rangle = 0$$

$$\langle 0 | 2 \rangle = \langle 2 | 0 \rangle = - \frac{\langle 1 | 1 \rangle}{2} \quad [6]$$

• Tomemos un autovalor no degenerado:

$$| 0 \rangle \equiv | \psi_n \rangle \quad E_0 = E_n^0$$

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

$$\langle \psi_n | H_0 - E_n^0 | 1 \rangle + \langle \psi_n | \hat{W} - E_1 | \psi_n \rangle = 0 \rightarrow \text{Multiplicamos por el bra } \langle \psi_n |$$

$$H_0 | \psi_n \rangle = E_n^0 | \psi_n \rangle \rightarrow (H_0 - E_n^0) | \psi_n \rangle = 0 \rightarrow \langle \psi_n | H_0 - E_n^0 | = 0$$

$$\langle \psi_n | \hat{W} - E_1 | \psi_n \rangle = 0$$

$$\langle \psi_n | \hat{W} | \psi_n \rangle - E_1 \langle \psi_n | \psi_n \rangle = 0 \rightarrow E_1 = \langle \psi_n | \hat{W} | \psi_n \rangle$$

$$E_1 = \langle \psi_n | \hat{W} | \psi_n \rangle$$

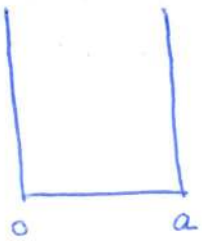
$$E(\lambda) = E_n^0 + \langle \psi_n | \hat{W} | \psi_n \rangle + \sigma(\lambda^2)$$

Corrección a orden 1 \uparrow

$$H = \begin{pmatrix} \bullet & \\ & \bullet \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \bullet & \\ & \bullet \end{pmatrix}$$

Se toman los \bullet y se suman.

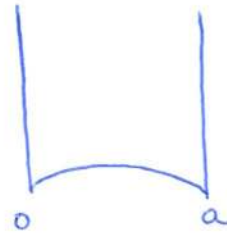
Ej.:



$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}$$

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

→
perturbo



$$W = W_0 \sin \frac{\pi x}{a}$$

$$\begin{aligned} \lambda E_1 &= \langle \psi_n | W | \psi_n \rangle = \langle \psi_n | W_0 \sin \frac{\pi x}{a} | \psi_n \rangle = \int dx \langle \psi_n | x \rangle \langle x | W_0 \sin \frac{\pi x}{a} | \psi_n \rangle \\ &= W_0 \int_0^a dx \psi_n^* \sin \frac{\pi x}{a} \psi_n = W_0 \cdot \frac{2}{a} \int_0^a dx \sin^2 \frac{n\pi x}{a} \sin \frac{\pi x}{a} \\ &= \frac{W_0 \cdot 8n^2}{(4n^2 - 1)\pi} \end{aligned}$$

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} + \frac{W_0 \cdot 8n^2}{(4n^2 - 1)\pi} + O(\lambda^2)$$

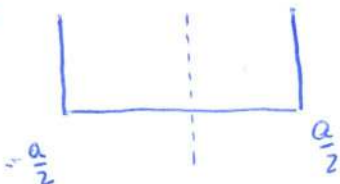
Para $n=1 \rightarrow \lambda E_1 = \frac{W_0 \cdot 8}{3\pi} = 2.1 \frac{W_0}{\pi}$

$n=2 \rightarrow \lambda E_2 = \frac{32}{15\pi} W_0 = 2.13 \frac{W_0}{\pi}$

Si $n \rightarrow \infty : \lambda E_n = \frac{2W_0}{\pi}$ PROMEDIO DE LA PERTURBACIÓN

Si estamos muy lejos, no sabemos como es la forma del pozo, solo sabemos que se ha levantado una cantidad igual al promedio.

Ej.:



$$\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \quad n=1, 3, 5, \dots$$

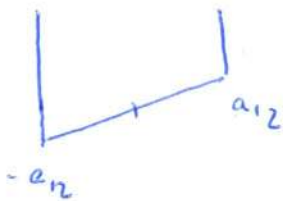
$$\sqrt{\frac{2}{a}} \cos \frac{n\pi x}{a} \quad n=2, 4, 6, \dots$$

$$n=1, 3, 5, \dots$$

$$n=2, 4, 6, \dots$$

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

$$W = W_0 \cdot x$$



$$\begin{aligned} \lambda E_1 &= \langle \psi_n | W | \psi_n \rangle = \langle \psi_n | W_0 x | \psi_n \rangle \\ &= \int_{-a/2}^{a/2} dx \langle \psi_n | \hat{x} \rangle \langle \hat{x} | W_0 x | \psi_n \rangle = \int_{-a/2}^{a/2} dx \psi_n^* \cdot W_0 \cdot x \psi_n dx \\ &= W_0 \langle x \rangle \end{aligned}$$

$$11) \quad \langle \psi_0 | \psi \rangle = -W_0 \sqrt{\frac{2}{a}} \frac{a^2}{\pi^2 n^2} (1-2) \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi}{2} \right) \quad n \text{ impar}$$

$$\langle \psi_0 | \psi \rangle = \frac{2\sqrt{2} W_0 a^2}{\sqrt{a} \pi^2 n^2} \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi}{2} \right) \quad n \text{ impar}$$

No se ha hecho bien la integral

$$12) \quad \langle \psi_0 | \psi \rangle = 0 \quad \text{para } n \text{ par}$$

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} + \frac{2\sqrt{2} W_0}{\sqrt{a^3 \pi^2 n^2}} \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi}{2} \right) \quad \text{si } n \text{ impar}$$

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad \text{si } n \text{ par.}$$

La perturbación vale cero por simetría, por lo que vemos a segundo orden.

¿Cómo cargamos un nivel no degenerado a orden 2?

$$(H_0 - E_n^0) |2\rangle + (\hat{W} - E_1) |1\rangle - E_2 |n\rangle = 0$$

$$\langle n | H_0 - E_n^0 |2\rangle + \langle n | \hat{W} - E_1 |1\rangle - E_2 = 0$$

Hay que calcular cuánto vale $|1\rangle$

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

$$\langle \varphi_p^i | H_0 - E_n^0 |1\rangle + \langle \varphi_p^i | \hat{W} |n\rangle - E_1 \langle \varphi_p^i | n\rangle = 0$$

$$(E_p^0 - E_n^0) \langle \varphi_p^i | 1\rangle + \langle \varphi_p^i | \hat{W} |n\rangle = 0$$

$$\langle \varphi_p^i | 1\rangle = \frac{\langle \varphi_p^i | \hat{W} |n\rangle}{E_n^0 - E_p^0}$$

$$|1\rangle = \mathbb{I} |1\rangle = \sum_{p \neq n} | \varphi_p^i \rangle \langle \varphi_p^i | 1 \rangle = \sum_{p \neq n} | \varphi_p^i \rangle \langle \varphi_p^i | 1 \rangle + |n\rangle \langle n | 1 \rangle$$

$$|1\rangle = \sum_{p \neq n} | \varphi_p^i \rangle \frac{\langle \varphi_p^i | \hat{W} |n\rangle}{E_n^0 - E_p^0}$$

$$| \varphi(\lambda) \rangle = |n\rangle + \sum_{p \neq n} \frac{\langle \varphi_p^i | \hat{W} |n\rangle}{E_n^0 - E_p^0} | \varphi_p^i \rangle + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

$$E_2 = \langle \psi_n | \hat{W} | \psi \rangle = \cancel{E_1} \langle \psi_n | \psi \rangle \quad E_1 = 0$$

$$E_2 = \sum_{p \neq n} \langle \psi_n | \hat{W} | \psi_p^i \rangle \frac{\langle \psi_p^i | \hat{W} | \psi_n \rangle}{E_n^0 - E_p^0}$$

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

Punto de vista matricial:

$$H = \begin{bmatrix} \text{---} & 0 \\ 0 & \text{---} \end{bmatrix} + \begin{matrix} | \psi_n \rangle \\ \text{---} \end{matrix} \begin{matrix} \langle \psi_n | \\ \text{---} \end{matrix}$$

Para orden 1 solo cogemos un punto de W y para orden 2 sumamos a lo largo de toda la columna.

§ : OSCILADOR ARMÓNICO . PARTÍCULA CON M y Q

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

$$a^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle$$

$$W = -qEx = -qE \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} [a^\dagger + a]$$

$$a |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle$$

$\lambda E_1 = \langle \psi_n | W | \psi_n \rangle = \langle n | W | n \rangle = 0 \rightarrow$ la energía aumenta o disminuye independientemente del campo.

$$\lambda^2 E_2 = \sum_{p \neq n} \frac{|\langle \psi_p^i | W | \psi_n \rangle|^2}{E_n^0 - E_p^0} = \sum_p \frac{|\langle p | W | n \rangle|^2}{E_n^0 - E_p^0}$$

$$W |n\rangle = -qE \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} [\sqrt{n+1} |n+1\rangle + \sqrt{n} |n-1\rangle]$$

luego $\langle p | W | n \rangle \neq 0$ solo cuando $p = n+1$ o $p = n-1$

$$\lambda^2 E_2 = [|\langle n+1 | W | n \rangle|^2 + |\langle n-1 | W | n \rangle|^2] \cdot \left(\frac{1}{E_n^0 - E_{n+1}^0} + \frac{1}{E_n^0 - E_{n-1}^0} \right)$$

$$\Rightarrow E_n^0 - E_{n+1}^0 = (n+1/2) \hbar\omega - (n+1+1/2) \hbar\omega = -\hbar\omega$$

$$\Rightarrow E_n^0 - E_{n-1}^0 = \hbar\omega$$

$$\lambda^2 E_2 = -\frac{q^2 E^2}{2m\omega^2} \rightarrow \boxed{E(\lambda) = (n+1/2) \hbar\omega - \frac{q^2 E^2}{2m\omega^2}}$$

¿Cómo se corriguen los autovalores de generados?

Hasta ahora, $|0\rangle \equiv |e_n\rangle$. Ahora $|0\rangle \equiv \sum_{i=1}^{g_n} c_i |\varphi_n^i\rangle$

CORRECCIÓN DE PRIMER ORDEN

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

$$\langle \varphi_n^i | H_0 - E_n^0 + \hat{W} | 0 \rangle = E_1 \langle \varphi_n^i | 0 \rangle$$

$$\sum_{p \neq n} \langle \varphi_n^i | \hat{W} | \varphi_n^p \rangle \langle \varphi_n^p | 0 \rangle = E_1 \langle \varphi_n^i | 0 \rangle$$

$\neq 0$ solo si $p=n$

$$\sum_{j=1}^{g_n} \langle \varphi_n^i | \hat{W} | \varphi_n^j \rangle \langle \varphi_n^j | 0 \rangle = E_1 \langle \varphi_n^i | 0 \rangle$$

$$\begin{bmatrix} w_{11} & w_{12} & \dots & \dots \\ w_{21} & w_{22} & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ w_{g_1} & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}_{g_n \times g_n} \cdot \begin{bmatrix} \langle \varphi_n^1 | 0 \rangle \\ \langle \varphi_n^2 | 0 \rangle \\ \vdots \\ \langle \varphi_n^{g_n} | 0 \rangle \end{bmatrix} = E_1 \begin{bmatrix} \langle \varphi_n^1 | 0 \rangle \\ \vdots \\ \langle \varphi_n^{g_n} | 0 \rangle \end{bmatrix}$$

↑
componentes del $|0\rangle$ en la base $\{ |\varphi_n^i\rangle \}$

\Downarrow
 $W_{ij}^{(n)}$: matriz de corte

$W^{(n)} |0\rangle = E_1 |0\rangle$

Las correcciones son los autovalores y autovectores de la matriz de corte.

Interpretación matricial:

$$H = \begin{bmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \lambda \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \boxed{v} \\ w \end{bmatrix} \rightarrow \text{Autovec y autoval}$$

Si los autoval son todos diferentes, se rompe totalmente la deg. Si son iguales no se rompe y si hay iguales y dif. se rompe parcialmente

APÉDICE MAT. Elementos de matriz de los operadores \hat{x} , \hat{y} , \hat{z} en

autoestados del átomo de H.

¿Cuándo $\langle n'l'm' | \frac{x}{z} | nlm \rangle = 0$?

Empezamos con \hat{z} :

$$\langle n'l'm' | \hat{z} | nlm \rangle = \int d\vec{r} \langle n'l'm' | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \hat{z} | nlm \rangle = \int d\vec{r} \psi_{n'l'm'}^* \hat{z} \psi_{nlm}(\vec{r}) =$$

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

$$\hat{z} = r \cos\theta = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0(\theta, \varphi)$$

$$= \int d\vec{r} R_{n'l'}^*(r) R_{nl}(r) \int d\Omega Y_{l'}^{*m'}(\theta, \varphi) Y_1^0(\theta, \varphi) Y_l^m(\theta, \varphi) =$$

↑
no será cero

↳ ¿se hace cero?

$$\Rightarrow \int d\varphi d\theta \sin\theta Y_{l'}^{*m'}(\theta, \varphi) Y_1^0(\theta, \varphi) Y_l^m(\theta, \varphi) =$$

$$\hookrightarrow Y_{l'}^m(\theta, \varphi) = e^{im\varphi} F_l^m(\theta)$$

$$= \int d\varphi e^{i(m-m')\varphi} \int \sin\theta d\theta F_{l'}^m(\theta) Y_1^0 \cdot F_l^m(\theta)$$

≠ 0 solo si $m=m'$

↳ ≠ 0 solo si $l' = l \pm 1$

$$\langle n'l'm' | \hat{z} | nlm \rangle \neq 0 \quad \text{si} \quad \Delta m = 0 \quad \text{y} \quad \Delta l = \pm 1$$

para \hat{x} e \hat{y} se hace exactamente igual

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

$$\int d\varphi d\theta \sin\theta Y_{l'}^{*m'}(\theta, \varphi) Y_1^{-1}(\theta, \varphi) Y_l^m(\theta, \varphi) = \int d\varphi e^{i(n+1-m)\varphi} \int d\theta \sin\theta \dots$$

↳ ≠ 0 solo si $m' = m+1$

→ $l' = l \pm 1$

$$\langle n'l'm' | \hat{x} | nlm \rangle \neq 0 \quad \text{si} \quad \Delta m = \pm 1 \quad \Delta l = \pm 1$$

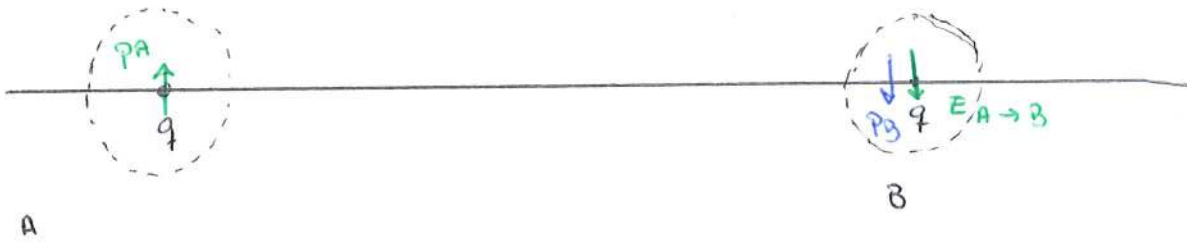
para y lo mismo

APLICACIONES

1) Fuerzas de Van der Waals.

A cierta temperatura muy baja, los átomos de Ar forman un cristal. ¿Cómo es posible si es un gas noble y no se combina? Por las fuerzas de Van der Waals.

P_B : inducido por $E_{A \rightarrow B}$

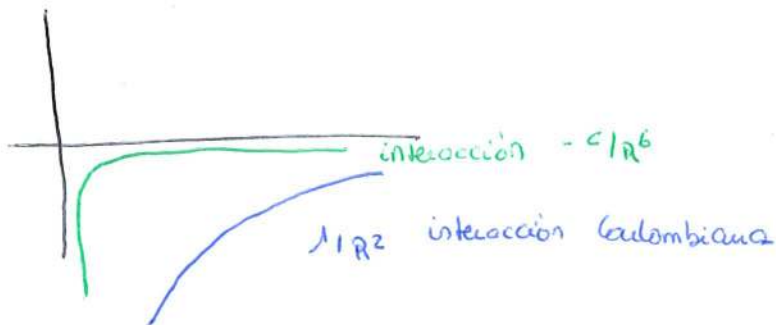


$$E = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R^3} \left[\vec{p} - 3 \frac{\vec{p} \cdot \vec{R}}{R^2} \vec{R} \right] \rightarrow E_{A \rightarrow B} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R^3} \cdot p_A$$

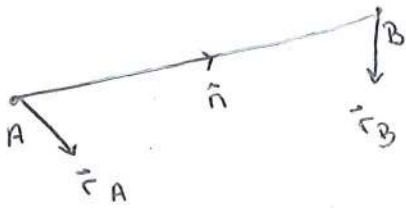
$$|\vec{p}_B| = \alpha E_{A \rightarrow B} = \frac{\alpha p_A}{4\pi\epsilon_0 R^3} \quad E_{B \rightarrow A} = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\alpha p_A}{R^6}$$

$$\Delta E = -\vec{p}_A \cdot \vec{E}_{B \rightarrow A} = -\frac{\alpha p_A^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6} = -\frac{C}{R^6}$$

↓
energía



Si tenemos dos e^- cada uno en un átomo de H



$$\vec{p}_A = q\vec{r}_A \quad \vec{p}_B = q\vec{r}_B$$

$$W_{dd} = -\vec{p}_B \cdot \vec{E}_{A \rightarrow B}$$

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

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

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

$e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$

$\vec{r}_A \cdot \vec{r}_B = x_A x_B + y_A y_B + z_A z_B$
 $\hat{n} = \frac{\vec{R}}{R}$

La interacción dipolo-dipolo W_{dd} queda:

$$W_{dd} = \frac{e^2}{R^3} \left[x_A x_B + y_A y_B - 2z_A z_B \right] \quad x_i, y_i \text{ y } z_i \text{ son operadores}$$

Luego W es una perturbación del hamiltoniano:

$$H_0 = H_{0A} + H_{0B} \quad (\text{de cada átomo de H})$$

$$\left. \begin{aligned} H_{0A} |n, l, m\rangle &= E_n^0 |n, l, m\rangle \\ H_{0B} |n', l', m'\rangle &= E_{n'}^0 |n', l', m'\rangle \end{aligned} \right\} H_0 |n, l, m\rangle \otimes |n', l', m'\rangle = H_0 |n, l, m, n', l', m'\rangle = (E_n^0 + E_{n'}^0) |n, l, m, n', l', m'\rangle$$

Perturbación: $H = H_0 + W_{dd}$

Partimos de que A y B se encuentran en el estado fundamental

$$H_0 |100, 100\rangle = 2E_1 |100, 100\rangle$$

↑ energía que quiero conocer (no es deg)

ORDEN 1.

$$\lambda E_1 = \langle \psi_n | W | \psi_n \rangle \rightarrow \langle 100, 100 | W_{dd} | 100, 100 \rangle \rightarrow$$

$$\rightarrow \langle 100, 100 | X_A X_B | 100, 100 \rangle = \langle 100 | X_A | 100 \rangle \langle 100 | X_B | 100 \rangle = 0$$

El valor medio de $\langle \hat{x} \rangle$, $\langle \hat{y} \rangle$ o $\langle \hat{z} \rangle$ en cualquier autoestado es vale 0 \rightarrow A orden 1 no hay corrección

ORDEN 2

$$\lambda^2 E_2 = \sum_{\substack{n, n' \\ \ell \ell' \\ m m'}} | \langle n \ell m, n' \ell' m' | W_{dd} | 100, 100 \rangle |^2 \\ 2E_1 - E_n^0 - E_{n'}^0$$

- La suma hay que hacerla sobre todos las posibles energías (parte discreta y continua)
- R es fijo, no es un operador. luego $\lambda^2 E_2$ ve como $-\frac{1}{R^6}$, análogo al modelo mecánico y, por tanto, correcto.
- En la parte discreta del espectro \rightarrow energías negativas

$$E_n^0 = \frac{E_I}{n^2} \rightarrow 2E_1 - E_n^0 - E_{n'}^0 \approx 2E_1$$

- En la parte continua del espectro \rightarrow energías positivas.

$$\langle n \ell m | \hat{x} | 100 \rangle = \int d\vec{r} \psi_{n \ell m}^*(\vec{r}) \hat{x} \psi_{100}(\vec{r})$$

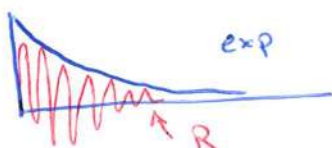
$$\hat{x} = \hat{r} \sin \theta \cos \phi$$

$$\psi_{100} = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0} \quad a_0 = 0.53 \text{ \AA}$$

La parte radial de la integral es:

$$\int r^2 dr R_{n \ell}(r) = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}$$

$R_{n \ell}$ oscila más rápido cuanto más alta sea E :



la integral da cero a energías muy altas.

$$\lambda^2 \epsilon_2 = -\frac{c}{R^6}$$

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

de hemos quitado <100, 100>

$$W_{dd} = X_A X_B + Y_A Y_B + 2A Z_B - 2$$

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

$$= \frac{e^4}{2E_{\pm}} \langle 100, 100 | W_{dd} | \left[\sum_{\substack{n'l'm \\ n'l'm'}} |n'l'm, n'l'm'\rangle \langle n'l'm, n'l'm'| \right] W_{dd} | 100, 100 \rangle =$$

$$* \sum_{\substack{n'l'm \\ n'l'm'}} |n'l'm, n'l'm'\rangle \langle n'l'm, n'l'm'| + |100, 100\rangle \langle 100, 100| = \mathbb{I}$$

$$\sum_{\substack{n'l'm \\ n'l'm'}} |n'l'm, n'l'm'\rangle \langle n'l'm, n'l'm'| = \mathbb{I} - |100, 100\rangle \langle 100, 100|$$

$$= \frac{e^4}{2E_{\pm}} \langle 100, 100 | W_{dd} | \left[\mathbb{I} - |100, 100\rangle \langle 100, 100| \right] W_{dd} | 100, 100 \rangle =$$

$$= \frac{e^4}{2E_{\pm}} \left[\langle 100, 100 | W_{dd}^2 | 100, 100 \rangle - \langle 100, 100 | W_{dd} | 100, 100 \rangle^2 \right]$$

↑
los términos
conjugados se
anulan

vale cero porque lo dedujimos
a primer orden.

$$R^2 = X^2 + Y^2 + Z^2 \rightarrow \langle R^2 \rangle = \langle X^2 \rangle + \langle Y^2 \rangle + \langle Z^2 \rangle$$

Por simetría: $\langle X^2 \rangle = \langle Y^2 \rangle = \langle Z^2 \rangle = \frac{\langle R^2 \rangle}{3} = \frac{3a_0^2}{3} = a_0^2$

↑
valor medio $\langle R^2 \rangle$ en el
estado $1s$

$$C = \frac{e^4}{2E_{\pm}} \left[a_0^4 + a_0^4 + 4a_0^4 \right] \rightarrow \boxed{C = \frac{e^4}{2E_{\pm}} 6a_0^4}$$

$$\lambda^2 \mathcal{E}_2 \approx - \frac{e^4}{2E_1} 6a_0^4 \cdot \frac{1}{R^6}$$

$$E_I = \frac{e^2}{2a_0}$$

$$\lambda^2 \mathcal{E}_2 = - \frac{6e^2}{R} \left(\frac{a_0}{R} \right)^5$$

Interacción Coulombiana
entre cargas

muy pequeño:

$$a_0 \ll 1$$

¿ Qui' ocurre ahora en el primer estado excitado ?

Uno de los átomos se encuentra en el nivel $n=2$

$|100, 200\rangle$

Habría que utilizar una matriz 8×8

$|200, 100\rangle$

Sabemos cómo es W

$|100, 21m\rangle$

TRUCO

Simetría de revolución

$|21m, 100\rangle$

Puede que $[W_{dd}, L_z] = 0$



$$L_z = L_{zA} + L_{zB}$$

$$L_z = x p_y - y p_x$$

$$[W_{dd}, L_{zA}] = \frac{e^2}{R^3} [(x_A x_B + y_A y_B - 2z_A z_B), (x_A p_{yA} - y_A p_{xA})]$$

$$[W_{dd}, L_{zA}] = (-i\hbar x_B y_A + i\hbar y_B x_A) \frac{e^2}{R^3}$$

$$[W_{dd}, L_{zB}] = \frac{e^2}{R^3} [(x_A x_B + y_A y_B - 2z_A z_B), (x_B p_{yB} - y_B p_{xB})] =$$

$$= \frac{e^2}{R^3} [-i\hbar x_A y_B + i\hbar y_A x_B]$$

$$[W_{dd}, L_z] = [W_{dd}, L_{zA} + L_{zB}] = 0$$

$$L_z = L_{zA} + L_{zB}$$

$$L_z |100, 21m\rangle = m\hbar |100, 21m\rangle$$

En la base dada L_z es diagonal

$$L_z |21m, 100\rangle = m\hbar |21m, 100\rangle$$

	$ 100, 200\rangle$	$ 200, 100\rangle$	$ 100, 211\rangle$	$ 211, 100\rangle$	$ 100, 210\rangle$	$ 210, 100\rangle$	$ 100, 21-1\rangle$	$ 21-1, 100\rangle$
$\langle 100, 200 $	0	0	0	0	0	0	0	0
$\langle 200, 100 $	0	0	0	0	0	0	0	0
$\langle 100, 211 $	0	0	\hbar	0	0	0	0	0
$\langle 211, 100 $	0	0	0	\hbar	0	0	0	0
$\langle 100, 210 $	0	0	0	0	0	0	0	0
$\langle 210, 100 $	0	0	0	0	0	0	0	0
$\langle 100, 21-1 $	0	0	0	0	0	0	$-\hbar$	0
$\langle 21-1, 100 $	0	0	0	0	0	0	0	$-\hbar$

Como L_z y W conmutan y L_z tiene valores degenerados, W será diagonal por bloques. Habrá que analizar 3 matrices 2×2 en lugar de una 8×8

$$\langle 100, 21m | W_{dd} | 100, 21m \rangle = 0 \quad \langle 100, 21m | W_{dd} | 21m, 100 \rangle = \frac{\mu_m}{R^3}$$

$$\langle 21m, 100 | W_{dd} | 100, 21m \rangle = \frac{\mu_m^*}{R^3} \quad \langle 21m, 100 | W_{dd} | 21m, 100 \rangle = 0$$

Las 4 matrices serán: $\begin{pmatrix} 0 & \mu_m / R^3 \\ \mu_m^* / R^3 & 0 \end{pmatrix}$ $\lambda = \pm \frac{\mu_m}{R^3}$ y 0
 6 autoval. \uparrow 2 autoval.

la corrección en la energía va como $\frac{1}{R^3}$ en lugar de

$\frac{1}{R^6}$ y por ello la corrección es más importante que

en el estado base.

EFECTO STARU

$$W = -\vec{p} \cdot \vec{E} \quad H = H_0 + W_S$$

$$W_S = -q\vec{E} \cdot \vec{R} = -qEz \quad \text{Átomo de H: } |nlm\rangle$$

Vamos a primer orden del estado fundamental $|100\rangle$

$$\lambda E_1 = \langle 100 | W_S | 100 \rangle = -qE \langle 100 | z | 100 \rangle = 0$$

¿Se supone que este producto escalar está tabulado?

Vamos a orden 2

$$\lambda^2 E_2 = \sum_{n \neq 1} \frac{|\langle \psi_n^i | W | \psi_1 \rangle|^2}{E_1^0 - E_n^0} = q^2 E^2 \sum_{n \neq 1} \frac{|\langle n10 | z | 100 \rangle|^2}{E_1 - E_n}$$

¿Cómo se polariza el material? $\vec{p} = \alpha \vec{E}$

$$\langle \vec{p} \rangle = \langle \psi | q\vec{R} | \psi \rangle$$

$$|\psi\rangle = |100\rangle - qE \sum_{n \neq 1} \frac{\langle n10 | z | 100 \rangle}{E_1 - E_n} |n10\rangle + O(\lambda^2)$$

Despreciamos los términos $\propto \frac{1}{|E_1 - E_n|^2} |n'10\rangle$

Queremos encontrar α

$$\langle \psi | q\vec{R} | \psi \rangle = \left[\langle 100 | - qE \sum_{n \neq 1} \frac{\langle n10 | z | 100 \rangle^*}{E_1 - E_n} \langle n10 | \right] q\vec{R} \left[|100\rangle - qE \sum_{n \neq 1} \frac{\langle n'10 | z | 100 \rangle}{E_1 - E_n'} |n'10\rangle \right]$$

$$= \langle 100 | q\vec{R} | 100 \rangle - q^2 E \sum_{n \neq 1} \frac{\langle n'10 | z | 100 \rangle}{E_1 - E_n'} \langle 100 | \vec{R} | n'10 \rangle -$$

$$q^2 E \sum_{n \neq 1} \frac{\langle n10 | z | 100 \rangle^*}{E_n - E_1} \langle n10 | \vec{R} | 100 \rangle$$

$$\langle \psi | q\vec{R} | \psi \rangle = -q^2 E \sum_{n \neq 1} \frac{\langle n10 | z | 100 \rangle \langle 100 | \vec{R} | n10 \rangle + \langle n10 | z | 100 \rangle^* \langle n10 | \vec{R} | 100 \rangle}{E_1 - E_n}$$

$$\vec{R} = x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z} \rightarrow \langle 100 | \hat{y} | n10 \rangle = 0$$

Entonces, la \vec{R} solo puede ser z

$$\langle \psi | \hat{Q} | \psi \rangle = -g^2 E \sum_{n \neq 1} \frac{|\langle n | \hat{Q} | 1 \rangle|^2}{E_1 - E_n} = \langle \hat{P} \rangle$$

$$\alpha = -2g^2 \sum_{n \neq 1} \frac{|\langle n | \hat{Q} | 1 \rangle|^2}{E_1 - E_n} \quad \alpha > 0$$

Vemos al primer nivel excitado

$$|\psi\rangle \begin{cases} |211\rangle \\ |21-1\rangle \\ |210\rangle \\ |200\rangle \end{cases} \quad g = 4$$

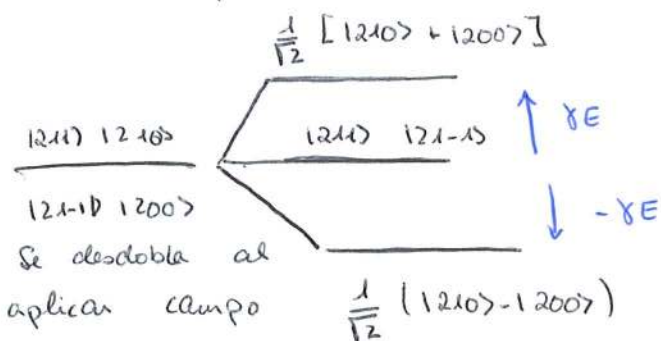
Hay que construir la matriz $\langle 2l'm' | \hat{Q} | 2l'm \rangle = -gE \langle 2l'm' | \hat{Q} | 2l'm \rangle$

	$ 211\rangle$	$ 21-1\rangle$	$ 210\rangle$	$ 200\rangle$
$\langle 211 $	0	0	0	0
$\langle 21-1 $	0	0	0	0
$\langle 210 $	0	0	0	gE
$\langle 200 $	0	0	gE	0

Diagonalizamos $\begin{bmatrix} 0 & gE \\ gE & 0 \end{bmatrix} \rightarrow \lambda = \pm gE$

$$\begin{array}{l} \lambda \begin{cases} gE \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [|210\rangle + |200\rangle] \\ -gE \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [|210\rangle - |200\rangle] \end{cases} \end{array}$$

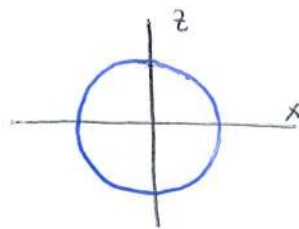
Sin campo: nivel 4 veces deg



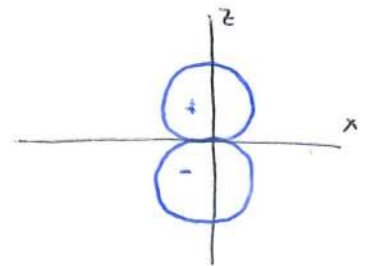
$$\psi_{200} = f(\rho)$$

$$\psi_{210} = f'(\rho) \cos\theta$$

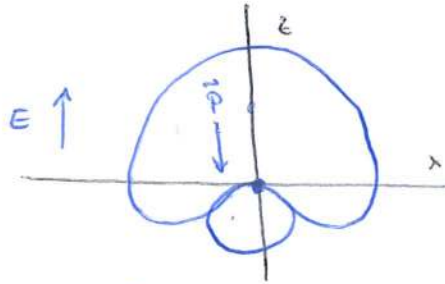
$$\psi_{21\pm 1} = f''(\rho) \sin\theta e^{\pm i\varphi}$$



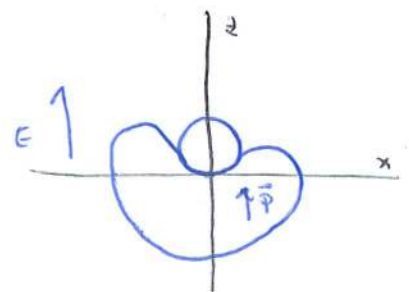
ψ_{200}



ψ_{210}



E_{max}



E_{min}

MÉTODO VARIACIONAL.

$$H = H_0 + W$$

Si W es demasiado grande como para considerarla una perturbación

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

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

$$E_n \geq E_0$$

$$\left. \begin{array}{l} \langle H \rangle \geq E_0 \sum_n P(a_n) \\ \langle H \rangle \geq E_0 \end{array} \right\}$$

El método variacional consiste en

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

Elijo: $|\psi(\alpha)\rangle$

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

Minimizo: $\frac{d\langle H \rangle(\alpha)}{d\alpha} = 0$

Hay que buscar una función de prueba para calcular la derivada.

Ejemplo:

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

La función de prueba debe ser por

$$\psi(x) = e^{-\alpha x^2} \quad \alpha > 0$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-2\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}}$$

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \right] e^{-\alpha x^2} =$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[\frac{\hbar^2}{2m} (-2\alpha + 4\alpha^2 x^2) + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \right] e^{-2\alpha x^2} \Rightarrow -\frac{1}{2} \frac{d}{d\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-2\alpha x^2} =$$

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

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

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

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

$\langle H \rangle(\alpha_0) = \frac{1}{2} \hbar\omega$ Da exacto porque hemos cogido como
 prueba la función exacta.

Para el 2° estado exc.

$$\psi_2(x) = \frac{1}{x^2 + a}$$

$$\langle \psi_a | \psi_a \rangle = \frac{\pi}{2a\sqrt{a}}$$

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

$$\langle H \rangle(a_0) = \sqrt{2} \frac{1}{2} \hbar \omega$$

a_0 no \uparrow es exacto, da $\sqrt{2}$ veces más arriba.

ÁTOMO DE HELIO

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

$$a_0 = 0.53 \text{ \AA}$$

$$\langle H \rangle = - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^2}{2a_0} = - 13.6 \text{ eV} \cdot Z^2$$

$$H = H_1 + H_2$$

$$\langle H \rangle = \left[- \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{4}{2a_0} \right] \cdot 2 = - 108.8 \text{ eV}$$

$$\langle H \rangle = \langle H_1 \rangle + \langle H_2 \rangle$$

El valor exp. para $\langle H \rangle$ en el fundamental es -78.62 eV

El modelo anterior está mal porque no hemos tenido en cuenta la repulsión de energía.

$$H = H_1 + H_2 + \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \rightarrow \langle H \rangle = \langle H_1 \rangle + \langle H_2 \rangle + \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right\rangle$$

El valor medio se calcula en una función de prueba que mantiene la simetría esférica.

$$\psi(\vec{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z'}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Z'r_i/a_0} \quad Z' \rightarrow \text{variable} \quad i = 1, 2$$

$$\langle H_1 \rangle = \langle H_2 \rangle$$

$$H_1 = \underbrace{\frac{p_1^2}{2m} - \frac{z' q^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}}_{H_1'} + \frac{z' q^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \quad \begin{array}{l} \text{Deben ser} \\ \uparrow \\ \ominus \end{array} \quad \frac{z q^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}$$

$$H_1 = H_1' + (z' - z) \cdot \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}$$

$$\langle H_1 \rangle = \underbrace{\langle H_1' \rangle}_{-\frac{q^2 z'^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot 2a_0}} + (z' - z) \cdot \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r_1} \right\rangle_{\frac{z'}{a_0}}$$

$$\langle H_1 \rangle = \langle H_2 \rangle$$

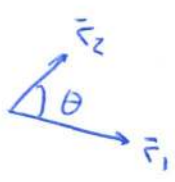
Falta hacer $\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right\rangle$

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2)$$

$$\psi(\vec{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{z'}{a_0} \right)^{3/2} e^{-z' r_i / a_0}$$

$$\begin{aligned} \int_{\text{is. is}} &= \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right\rangle = \\ &= \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{z'}{a_0} \right)^6 \iint d\vec{r}_1, d\vec{r}_2 e^{-\frac{2z'(r_1+r_2)}{a_0}} \cdot \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \end{aligned}$$

Vamos a desarrollar $\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$ en serie

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_2^l}{r_1^{l+1}} P_l(\cos\theta)$$


$$P_l(\cos\theta) = \frac{1}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_l^{m*}(\theta, \varphi_1) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi_2)$$

me de adición de armónicos esf.

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \sum_0^{\infty} \frac{r_1^l}{r_2^{l+1}} \cdot \frac{4\pi}{2l+1} \cdot \sum_{m=-l}^l Y_l^{m*}(\theta_1, \varphi_1) \cdot Y_l^m(\theta_2, \varphi_2)$$

Introducimos esta expresión en la integral

$$\iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots = \sum_{l=0}^{\infty} \int r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \frac{r_1^l}{r_2^{l+1}} \cdot \frac{4\pi}{2l+1} \cdot \sum_{m=-l}^l \underbrace{\iint \sin\theta_1 d\theta_1 d\varphi_1 Y_l^{m*}(\theta_1, \varphi_1)}_{2\pi \delta_{l,0} \delta_{m,0}}$$

$$\cdot \underbrace{\iint \sin\theta_2 d\theta_2 d\varphi_2 \cdot Y_l^m(\theta_2, \varphi_2)}_{2\pi \delta_{l,0} \delta_{m,0}} = 16\pi^2 \int_0^{\infty} r_2^2 dr_2 e^{-\frac{2Zr_2}{a_0}} \left[\int_0^{\infty} r_1^2 dr_1 \left(\frac{1}{r_1}\right) + \int_{r_2}^{\infty} r_1^2 dr_1 \frac{1}{r_1} e^{-\frac{2Z(r_1 - r_2)}{a_0}} \right]$$

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

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

$$\langle H \rangle = \langle H_1 \rangle + \langle H_2 \rangle + J_{1s, 1s} = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{a_0} \cdot \left[-2'^2 + 2Z2' - \frac{5}{8} \cdot 2' \right]$$

$$\frac{d\langle H \rangle}{dZ'} = 0 \rightarrow 2' = 2 - \frac{5}{16}$$

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

Con el modelo anterior obteníamos -108.8 eV , pero ahora hay que

multiplicarlo y obtenemos

$$\left. \begin{aligned} E_{1s, 1s} &= -77.45 \text{ eV} \\ E_f^{\text{exp}} &= -78.62 \text{ eV} \end{aligned} \right\} \text{Está bien el modelo.}$$

Volvemos: TEORÍA PERTURBACIONES. → ESTRUCTURA FINA

Operador escalar: conmuta con el momento angular

$$[A, \vec{L}] = 0 \rightarrow [A, L_x] = [A, L_y] = [A, L_z] = 0$$

¿Cómo es la base $|l, m\rangle$?

$$L_z = \hbar \begin{bmatrix} m & & & 0 \\ & m-1 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & -m \end{bmatrix} \Rightarrow A \text{ es diagonal } \hat{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & & & 0 \\ & a_{22} & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \end{bmatrix}$$

$$[A, L_+] = [A, L_-] = 0$$

$$L_+ = \begin{bmatrix} & b_{12} & & \\ & & b_{23} & \\ & & & \ddots \\ 0 & & & \end{bmatrix}$$

$$AL_+ \Rightarrow c_{ij} = \sum_l a_{il} b_{lj}$$

$$c_{i, i+1} = a_{ii} b_{i, i+1}$$

$$L_+ A \Rightarrow d_{ij} = \sum_l b_{il} a_{lj} \quad l=i+1 \quad j=i+1$$

$$d_{i, i+1} = b_{i, i+1} a_{i+1, i+1}$$

Como conmutan: $c_{i, i+1} = d_{i, i+1} \rightarrow a_{ii} = a_{i+1, i+1} \quad \forall i$

Luego todos los elementos de A son iguales

$$L = m a_0 \hbar = \hbar \quad a_0 = \frac{\hbar}{m \hbar} \quad \hbar = \frac{\hbar}{m a_0}$$

$$\frac{m \hbar^2}{a_0} = \frac{q^2}{4\pi \epsilon_0 a_0^2} \rightarrow \hbar^2 = \frac{q^2}{4\pi \epsilon_0 m a_0} = \frac{q^2}{4\pi \epsilon_0 \hbar / \hbar}$$

Constante de estructura fina:

$$\alpha = \frac{\hbar}{a_0} = \frac{\hbar}{m a_0 \cdot c} = \frac{q^2}{4\pi \epsilon_0 \hbar \cdot c} \approx \frac{1}{137}$$

$$a_0 = \frac{4\pi \epsilon_0 \hbar^2}{m q^2}$$

HAMILTONIANO ESTRUCTURA FINA.

$$H = mc^2 + \underbrace{\frac{p^2}{2m} + V(R)}_{H_0} - \underbrace{\frac{p^4}{8m^3c^2}}_{W_{mv} \text{ masa velocidad}} + \underbrace{\frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{R} \frac{dV(R)}{dR} \cdot \vec{L} \cdot \vec{S}}_{W_{so} \text{ spin-orbital}} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2 V(R)}_{W_D \text{ Darwin}} + \dots$$

$$H = H_0 + W$$

Hay que conseguir los autovalores y autovectores de H_0

$$|n \ell m s m_s\rangle \equiv |n \ell m m_s\rangle$$

$$H_0 |n \ell m m_s\rangle = E_n |n \ell m m_s\rangle$$

Todos los E_n son degenerados. Hay que construir matriz de W y diagonalizarla.

La energía de la partícula considerada (relativista) es:

$$E = \sqrt{m^2c^4 + p^2c^2} = mc^2 \sqrt{1 + \frac{p^2}{mc^2}} = mc^2 \left[1 + \frac{p^2}{2m^2c^2} - \frac{p^4}{8m^4c^4} + \dots \right]$$

$$E = mc^2 + \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3c^2} \rightarrow W_{mv}$$

Comp. con H_0 :

$$\frac{\frac{p^4}{8m^3c^2}}{\frac{p^2}{2m}} = \frac{p^2}{4m^2c^2} = \frac{m^2v^2}{4m^2c^2} = \frac{1}{4} \left(\frac{v}{c} \right)^2 \sim \alpha^2$$

$$\vec{B}' = \frac{\vec{E} \times \vec{U}}{c^2} \left[\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \right] \quad \begin{matrix} \lll \\ B' = \frac{\vec{E} \times \vec{v}}{c^2} \end{matrix}$$

$$W = -\vec{H}_s \cdot \vec{B}' = -\frac{q}{m} \vec{S} \cdot \vec{B}'$$

$$\vec{E} = -\frac{1}{q} \vec{\nabla} V(R) = -\frac{1}{q} \frac{dV(R)}{dR} \frac{\vec{R}}{R}$$

$$B' = -\frac{1}{qc^2} \frac{dV(R)}{dR} \vec{R} \times \vec{U} = -\frac{1}{mc^2} \frac{1}{qR} \frac{dV(R)}{dR} \vec{R} \times \vec{P} \Rightarrow B' = -\frac{1}{mc^2 q R} \frac{dV}{dR} \vec{L}$$

$$W = \frac{1}{m^2 c^2} \cdot \frac{1}{R} \cdot \frac{dV}{dR} \cdot \vec{L} \cdot \vec{S} \rightarrow W_{SO} = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{R} \frac{dV}{dR} \cdot \vec{L} \cdot \vec{S}$$

porque el e^- no se mueve a $v = ck$.

En nuestro caso $V(R) = \frac{-q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \rightarrow \frac{dV(R)}{dR} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R^2}$

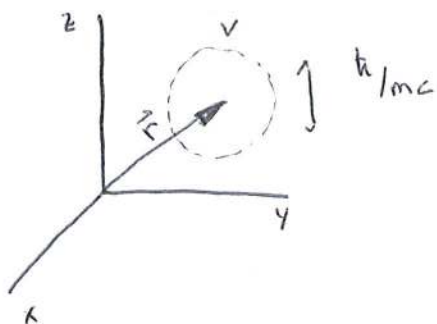
$$W_{SO} = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R^2} \vec{L} \cdot \vec{S}$$

Comp con H_0 :

$$\frac{\frac{q^2}{2m^2 c^2 4\pi\epsilon_0 R^2} \cdot \hbar^2}{\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R}} = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2 R^2} \approx \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2 a_0^2} = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \cdot \frac{m^2 v^2}{\hbar^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{v}{c}\right)^2 \approx \alpha^2$$

El término W_{SO} es igual de importante que el W_{M0}

Vamos a analizar el W_0



$$V(\vec{r}) \rightarrow V_0(\vec{r}) = \int f(\vec{r}') \cdot V(\vec{r} + \vec{r}') d\vec{r}'$$

$$f(\vec{r}') = f(x'^2 + y'^2 + z'^2) \quad \int f(\vec{r}') d\vec{r}' = 1$$

$$V(\vec{r} + \vec{r}') = V(\vec{r}) + \frac{\partial V}{\partial x} \Big|_{\vec{r}} x' + \frac{\partial V}{\partial y} \Big|_{\vec{r}} y' + \frac{\partial V}{\partial z} \Big|_{\vec{r}} z' + \int V \cdot f d\vec{r}' =$$

$$\pm \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \Big|_{\vec{r}} x'^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \Big|_{\vec{r}} y'^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \Big|_{\vec{r}} z'^2 +$$

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

Para los términos con x' , y' y z' se anula la integral

$$V_0(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar}{mc}\right)^2 \left[\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \Big|_{\vec{r}} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \Big|_{\vec{r}} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \Big|_{\vec{r}} \right] = V(\vec{r}) + \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar}{mc}\right)^2 \nabla^2 V$$

$$W_D = \frac{1}{8} \frac{\hbar^2}{m^2 c^2} \nabla^2 V(\vec{R})$$

$$V = \frac{-q^2}{4\pi \epsilon_0 R} \quad \nabla^2 V(R) = -\frac{q^2}{4\pi \epsilon_0} \nabla^2 \left(\frac{1}{R} \right) = \frac{-q^2}{4\pi \epsilon_0} \cdot (-4\pi \delta(\vec{R}))$$

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

$$\int |\psi(\vec{r})|^2 \delta(\vec{r}) d\vec{r} = \int |\psi(\vec{r})|^2 \delta(\vec{r}) d\vec{r} = |\psi(0)|^2$$

$$\langle W_D \rangle = \frac{\pi}{4\pi \epsilon_0} \frac{q^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} |\psi(0)|^2$$

\gg
 $\frac{1}{a_0^3}$

• Comp con H_0

$$\frac{\langle W_D \rangle}{\frac{1}{2} m v^2} \sim \alpha^2$$

W_D tiene la misma importancia que W_{ms} y W_{so} . O están los tres o no está ninguno.

Los tres términos conmutan con L^2 . En la base $|n l m m_s\rangle$ L^2 es diagonal y entonces los W serán diagonal por bloques (ya que los autovalores de L^2 están degenerados)

$$H = H_0 + W_f \quad W_f = \underbrace{W_{ms} + W_D}_{W_{f'}} + W_{so}$$

$W_{f'}$ es un operador escalar, que es diagonal en el subespacio dado por $|l m\rangle$ en

Si nos fijamos únicamente en $W_{f'}$

Para el caso $n=3$, hay que hallar $\langle 3 l m m_s | W_{f'} | 3 l m m_s \rangle$

$$\Delta E' = \Delta E_1 + \Delta E_2$$

$$\Delta E_1 = \langle n l m m_s | -\frac{p^4}{8m^3 c^2} | n l m m_s \rangle$$

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad p^2 = 2m \left[\mu_0 + \frac{q}{4\pi\epsilon_0 R} \right]$$

Los resultados son.

$$\Delta E_1 = \frac{1}{2} m c^2 \alpha^4 \left[\frac{3}{4} - \frac{n}{l+1/2} \right] \cdot \frac{1}{n^4} \quad (\text{Hase - velocidad})$$

$$\Delta E_2 = \frac{1}{2} m c^2 \alpha^4 \left[\frac{1}{n^3} \right] \quad \text{si } l=0 \quad (\text{Darwin} \rightarrow \text{solo afecta a tipo s})$$

$$\Delta E_2 = 0 \quad \text{si } l \neq 0$$

Lo que hace que W_f sea diagonal por bloques es W_{50}

Para el caso $n=3$.

$$W_f = \begin{bmatrix} \boxed{2 \times 2} & & \\ & \boxed{6 \times 6} & \\ & & \boxed{10 \times 10} \end{bmatrix}$$

$$\langle n l m m_s | W_{50} | n l m m_s \rangle = \frac{1}{2m^2 c^2} \langle n l m m_s | \frac{1}{R} \vec{L} \cdot \vec{S} | n l m m_s \rangle =$$

$$= \frac{1}{2m^2 c^2} \cdot \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\vec{r} \langle n l m m_s | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \frac{1}{R^3} \vec{L} \cdot \vec{S} | n l m m_s \rangle =$$

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

$$\frac{1}{2\hbar^2} m c^2 \alpha^4 \cdot \frac{1}{n^3 l(l+1/2)(l+1)} \quad \text{si } l \neq 0$$

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad J^2 = L^2 + S^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S} \rightarrow \vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} [J^2 - L^2 - S^2]$$

Autoestados: $|J M\rangle \quad J \in [l+s, |l-s|] \quad \begin{cases} J = l+1/2 \\ J = l-1/2 \end{cases}$

$$\Delta E_1 = \frac{1}{2} mc^2 \alpha^4 \left[\frac{3}{4} - \frac{n}{(l+1/2)} \right] \frac{1}{n^4}$$

$$\Delta E_2 = \frac{1}{2} mc^2 \alpha^4 \frac{1}{n^3} \quad l=0$$

$$\Delta E_3 = \frac{1}{2} mc^2 \alpha^4 \frac{1}{2n^3 l(l+1/2)(l+1)} \begin{cases} l & j = l+1/2 \\ -l-1 & j = l-1/2 \end{cases}$$

Vamos al primer estado excitado: $n=2$

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

El nivel $n=2$ se reparte en 3 niveles.

$$n=2 \begin{cases} g=2 & 2S_{1/2} \\ g=2 & 2P_{1/2} \\ g=4 & 2P_{3/2} \end{cases} \Rightarrow g_T = 8$$

$$\underline{2S_{1/2}}$$

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

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

$$\Delta E_3 = 0$$

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

$$\underline{2P_{1/2}}$$

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

$$\Delta E_2 = 0$$

$$\Delta E_3 = -\frac{1}{48} mc^2 \alpha^4$$

↑
Son iguales
↓

$$\Delta E = -\frac{3}{128} mc^2 \alpha^4$$

$$\underline{2P_{3/2}}$$

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

$$\Delta E_2 = 0$$

$$\Delta E_3 = \frac{1}{96} mc^2 \alpha^4$$

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

¿Cuáles son los autovalores?

$$\vec{L} \cdot \vec{S} |JH\rangle = \frac{\hbar^2}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] |JH\rangle$$

$$\text{Si } J = l + 1/2 \rightarrow \frac{\hbar^2}{2} l$$

$$\text{Si } J = l - 1/2 \rightarrow - (l+1) \frac{\hbar^2}{2}$$

Si $l=0 \rightarrow J = 1/2$ (no hay corrección espín-órbita)

$$l=1 \begin{cases} \hbar^2 & j = 3/2 & g = 4 \\ -\hbar^2 & j = 1/2 & g = 2 \end{cases} \rightarrow \text{Matriz } 6 \times 6$$

$$l=2 \begin{cases} \hbar^2 & j = 5/2 & g = 6 \\ -\frac{3}{2}\hbar^2 & j = 3/2 & g = 4 \end{cases} \rightarrow \text{Matriz } 10 \times 10$$

q: $n l j \rightarrow$ NOTACIÓN ESPECTROSCÓPICA

W_j $l=0 \rightarrow n S_{1/2}$ así se etiqueta el nivel

$l=1 \rightarrow n P_{1/2}$
 $n P_{3/2}$

Como H_0 es degenerado $|JH\rangle$ son autovect. de H_0

Vamos a corregir el nivel $n=1$, $l=0$ y $g=2 \rightarrow 1S_{1/2}$

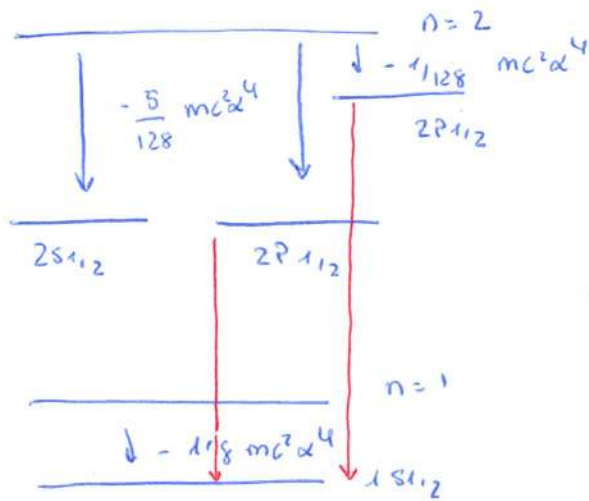
$$\text{Si } l=0 \Rightarrow \Delta E_3 = 0$$

$$\Delta E_1 = \frac{1}{2} m c^2 \alpha^4 \left[\frac{3}{4} - \frac{n}{l+1/2} \right] \cdot \frac{1}{n^4} = -\frac{5}{8} m c^2 \alpha^4$$

$$\Delta E_2 = \frac{1}{2} m c^2 \alpha^4 \frac{1}{n^4} = \frac{1}{2} m c^2 \alpha^4$$

$$\Delta E = -\frac{1}{8} m c^2 \alpha^4 = -\frac{1}{8} \cdot 1.45 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$$

Esto es lo que ha cambiado el nivel fundamental.



↓ Series Lyman → se explica la estructura fina, ya que el nivel p tiene dos subniveles con diferentes energías.

¿Por qué la corrección para $2S_{1/2}$ y para $2P_{1/2}$ son iguales?

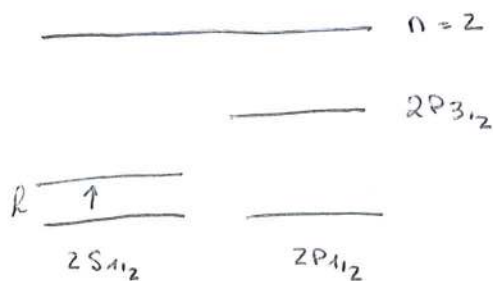
$$\Delta E_T = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3$$

$$l \neq 0 \quad j = l + 1/2$$

$$\begin{aligned} \Delta E_T &= \frac{1}{2} mc^2 \alpha^4 \left[\frac{1}{n^4} \left[\frac{3}{4} - \frac{n}{l+1/2} \right] + \frac{l}{2n^3 l(l+1)(l+1/2)} \right] = \\ &= \frac{1}{2} mc^2 \alpha^4 \left[\frac{1}{n^4} \left[\frac{3}{4} - \frac{n}{j+1/2} \right] \right] \end{aligned}$$

$$\Delta E_T = \frac{1}{2} mc^2 \alpha^4 \frac{1}{n^4} \left[\frac{3}{4} - n \right] \quad \text{Solo depende de } n$$

Corrimiento Lamb.



Diferencia observada en la energía asociada a los niveles de energía $2S_{1/2}$ y $2P_{1/2}$ del átomo de H.

Se descubre que $2S_{1/2}$ es ~~mayor~~ superior que $2P_{1/2}$

$$E_n \quad n=3 \quad l=0, 1, 2 \quad \rightarrow \quad 18 \text{ subniveles}$$

EFFECTO ZEEHMAN.

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

$$\text{Si } \vec{B} = B \hat{u} \rightarrow H = H_0 + W_p - M_z B$$

Supongamos que B es muy intenso

$$M_z = \frac{\mu_B}{\hbar} [L_z + 2S_z] = - \frac{|\mu_B|}{\hbar} [L_z + 2S_z]$$

$$\text{¿Por qué? } M_z = + \frac{g\mu_B}{\hbar} S_z$$

$$H = H_0 + \frac{|\mu_B|}{\hbar} [L_z + 2S_z]$$

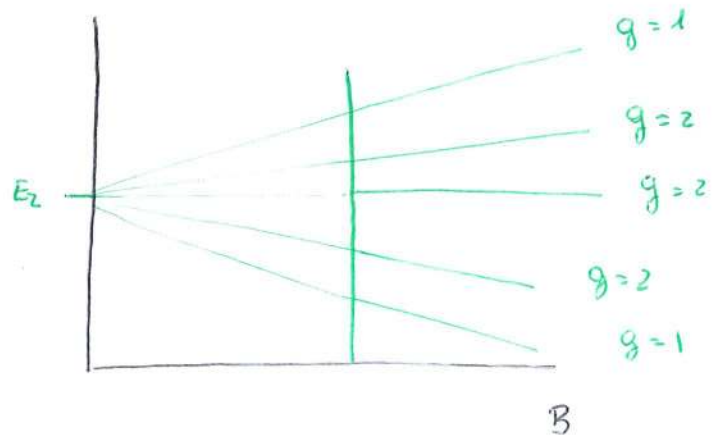
Los autoestados de H son $|n, m_l, m_s\rangle$

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

$$n = 2$$

l	m_l	
0	0	$E_2 + \mu_B B$
	0	$E_2 - \mu_B B$
1	1	$E_2 + 2 \mu_B B$
	1	$E_2 + \mu_B B$
	0	$E_2 - \mu_B B$
	-1	E_2
	-1	$E_2 - 2 \mu_B B$

DIAGRAMA ZEEHMAN



Si el campo que se le aplica al átomo es débil:

$$H = \underbrace{H_0 + W}_H - \vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

Inciso matemático

$$\vec{V} = V_x \hat{x} + V_y \hat{y} + V_z \hat{z}$$

$$[J_x, V_x] = 0$$

$$[J_y, V_x] = -i\hbar V_z$$

$$[J_z, V_x] = i\hbar V_y$$

$$[J_x, V_y] = i\hbar V_z$$

$$[J_y, V_y] = 0$$

$$[J_z, V_y] = -i\hbar V_x$$

$$[J_x, V_z] = -i\hbar V_y$$

$$[J_z, V_z] = i\hbar V_x$$

$$[J_y, V_z] = 0$$

$$\vec{R} = (x, y, z)$$

$$L_x = YP_z - ZP_y$$

$$[L_x, x] = 0$$

$$[L_x, y] = [YP_z - ZP_y, y] = i\hbar \cdot z$$

$$[L_x, z] = [YP_z - ZP_y, z] = -i\hbar \cdot y$$

Consideremos que \vec{V} y \vec{W} son operadores vectoriales:

$$\vec{V} \cdot \vec{W} = V_x W_x + V_y W_y + V_z W_z \quad \text{siempre es un operador escalar (es decir,}$$

conmuta con el momento angular J)

$$[J_x, \vec{V} \cdot \vec{W}] = [J_x, V_x W_x] + [J_x, V_y W_y] + [J_x, V_z W_z]$$

$$\bullet [J_x, V_x W_x] = V_x [J_x, W_x] + [J_x, V_x] W_x = 0$$

$$\bullet [J_x, V_y W_y] = V_y [J_x, W_y] + [J_x, V_y] W_y = i\hbar V_y W_z + i\hbar V_z W_y$$

$$\bullet [J_x, V_z W_z] = V_z [J_x, W_z] + [J_x, V_z] W_z = -i\hbar V_z W_y - i\hbar V_y W_z$$

$$[J_x, \vec{V} \cdot \vec{W}] = 0$$

} Sumado de cero

Wigner-Eckart para problemas y más.

Si \vec{V} es un operador vectorial, dentro de $E(J)$, por ejemplo, $J = 3/2$, los autoestados de J^2 y J_z son $|JM\rangle$. En $E(J)$ los elementos de matriz del operador V son proporcionales a los de J

$$\langle JM | \vec{V} | JM' \rangle = \alpha(J) \cdot \langle JM | \vec{J} | JM' \rangle$$

$$\alpha(J) = \frac{\langle \vec{J} \cdot \vec{V} \rangle_J}{J(J+1)\hbar^2} = \frac{\langle \psi | \vec{J} \cdot \vec{V} | \psi \rangle_J}{J(J+1)\hbar^2}$$

Puedo elegir ψ como quiero. Puede ser un ket $|JM\rangle$

Seguimos con el campo débil:

$$H = \underbrace{H_0 + W_f}_{\text{etela}} - \vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

Consideramos que $H_0 + W_f$ es un hamiltoniano sin perturbación del que conocemos todo y realizamos teoría de perturbaciones con $\vec{\mu} \cdot \vec{B}$

Campo intermedio (ni fuerte ni débil \rightarrow etela)

Teoría Wigner-Eckart: \vec{V} operador vectorial dentro de $E(J)$, los elementos de matriz de V son proporcionales a los de J .

• Si queremos expresar \vec{V} en la base $\frac{1}{2} |lm\rangle$, autoestados de L^2 y L_z , entonces $\vec{J} = \vec{L}$

• Si queremos expresar \vec{V} en la base $|jm\rangle$ entonces $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

• Si \vec{V} es un operador orbital y de espín $\rightarrow \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

$$\langle JM | \vec{V} | JM' \rangle = \alpha(J) \langle JM | \vec{J} | JM' \rangle \quad \alpha(J) = \frac{\langle \psi | \vec{J} \cdot \vec{V} | \psi \rangle}{J(J+1)\hbar^2}$$

* 1.- Considérese una partícula en un pozo cuadrado unidimensional infinito de anchura a . Se somete al sistema a una perturbación $W(x) = aw_0\delta(x - a/2)$ donde w_0 es una constante real. Calcular en primer orden las correcciones a los niveles de energía.

* 2.- Considérese un oscilador armónico bidimensional descrito por el hamiltoniano $H = \frac{1}{2m}(P_x^2 + P_y^2) + \frac{1}{2}m\omega^2(X^2 + Y^2)$. Obtener los estados estacionarios y sus energías. Supóngase ahora que el sistema es perturbado mediante un término de energía potencial $V = 2\mu XY$. Obtener, en primer orden de aproximación, las energías del estado fundamental y del primer estado excitado.

* 3.- El hamiltoniano de espín de un par electrón - positrón es $H_0 = A S_{e_z} S_{p_z}$, siendo S_e y S_p los operadores de espín del electrón y del positrón respectivamente.
 a) Obtener las posibles energías y los grados de degeneración.
 b) Suponiendo que sobre el sistema actúa una perturbación $W = B S_{e_x} S_{p_y}$, con $B \ll A$, calcular las correcciones a primer orden de las energías obtenidas en a).
 c) Supongamos que en un dado instante el estado cuántico del sistema es

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|e+, p+\rangle + \frac{i}{\sqrt{3}}|e+, p-\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}|e-, p+\rangle - \frac{i}{\sqrt{6}}|e-, p-\rangle,$$

donde $|+\rangle$ y $|-\rangle$ son autoestados de S^2 y S_z . Medimos entonces la componente de espín del electrón a lo largo de z , ¿qué resultados son posibles y con qué probabilidades?, ¿Es $|\psi\rangle$ un estado producto o entrelazado?

d) Supongamos que en lugar de medir el espín del electrón medimos la energía del sistema en el estado $|\psi\rangle$, ¿Cuál es la probabilidad de obtener la energía más baja de $H_0 + W$?

* 4.- Considerar una partícula de masa M restringida a moverse en el plano XOY en una circunferencia de radio R (la única coordenada del sistema es el ángulo α).

- Expresar los autovalores de la energía y los estados estacionarios de la partícula.
- Suponiendo que la partícula tiene una carga q , y que interacciona con un campo eléctrico E uniforme y paralelo al eje OX, calcular la función de onda del estado fundamental en primer orden en E .
- Determinar el coeficiente de proporcionalidad (polarizabilidad lineal) entre el momento dipolar eléctrico adquirido y el campo E .

* 5.- Encontrar en primer orden de aproximación las correcciones a los niveles de energía de un átomo de un electrón y Z protones al añadir un protón más a su núcleo. Usando

Solo se da tiempo

los resultados exactos discutir la validez de la aproximación. Para evaluar las integrales necesarias utilizar el teorema del virial.

6.- El hamiltoniano de un sistema de momento angular $J = 3/2$ es $H = H_0 + W$, siendo

$$H_0 = a \left[J_z + \frac{J_z^2}{\hbar} \right] \text{ y } W = b \left[J_x^2 - \frac{3}{4} \hbar^2 \right].$$

a y b son constantes con las dimensiones apropiadas.

- Para $b = 0$ determinar las posibles energías y sus grados de degeneración. Ordenando la base de manera conveniente, expresar la matriz que representa el operador H_0 .
- Considerando ahora que $b \neq 0$, pero $b \ll a$, determinar las correcciones a primer orden de las energías obtenidas en a).

7.- Considérese un sistema con momento angular J . Nos restringiremos al subespacio $j=1$, es decir, el generado por los vectores $|1\rangle$, $|0\rangle$ y $|-1\rangle$, autoestados de J^2 y J_z . El hamiltoniano de este sistema es

$$H_0 = aJ_z + \frac{b}{\hbar} J_z^2,$$

donde a y b son constantes positivas con dimensiones de velocidad angular.

- ¿Cuáles son los niveles de energía del sistema? ¿Para qué valor del cociente b/a existe degeneración?
- Un campo homogéneo y constante B_0 es aplicado en la dirección u , definida por los ángulos polares θ y φ . Demostrar que la interacción entre el momento magnético $M = \gamma J$ y el campo B_0 puede expresarse en la forma

$$W = \omega_0 [J_x \sin\theta \cos\varphi + J_y \sin\theta \sin\varphi + J_z \cos\theta],$$

donde $\omega_0 = -\gamma |B_0|$. Asumimos que la razón giromagnética γ es negativa, con lo cual $\omega_0 > 0$. Escribir la matriz que representa W en la base de autoestados de H_0 .

- Consideraremos en adelante que $\omega_0 \ll a$. Suponiendo que $b = a$, y que u es paralela al eje OX , calcular las energías corregidas a primer orden en ω_0 y los estados corregidos a orden cero.
- Suponiendo ahora que $b = 2a$, y que u es una dirección cualquiera, obtener la expresión del estado fundamental $|\psi_0\rangle$ corregido a primer orden. Calcular $\langle M \rangle$ en el estado $|\psi_0\rangle$. ¿Son $\langle M \rangle$ y B_0 paralelos? Obtener los coeficientes del tensor susceptibilidad magnética χ_{ij} que relaciona $\langle M \rangle$ con B_0 en la forma $\langle M_i \rangle = \sum_j \chi_{ij} B_j$.

$$2a^2 \theta \cos^2 \theta + 2a^2 \theta \sin^2 \theta + \cos^2 \theta =$$

✧ 8.- Estructura hiperfina en el nivel fundamental del átomo de hidrógeno:

Se denomina estructura hiperfina al desdoblamiento de los niveles de energía de un átomo debido al campo magnético producido por el núcleo. El ejemplo más simple es el del átomo de hidrógeno en su estado fundamental $1s^1$. En este caso el efecto se representa mediante el siguiente término perturbativo

$$W_{hf} = A \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$$

donde \mathbf{I} y \mathbf{S} son respectivamente los operadores de espín del núcleo y del electrón, y A es una constante. El núcleo posee espín $\frac{1}{2}$ igual que el electrón, de modo que si consideramos los dos posibles estados de espín nuclear ($|+\rangle$ y $|-\rangle$), el nivel fundamental del átomo de hidrógeno está cuatro veces degenerado.

Determinar el desdoblamiento del nivel fundamental debido a la perturbación W_{hf} , indicando la degeneración de cada nivel desdoblado.

✧ 9.- Un electrón se mueve en un potencial armónico tridimensional $V(r) = \frac{1}{2} m \omega^2 r^2$.

Como el potencial es central, existe una base de estados estacionarios de la forma $|n, \ell, m, s, m_s\rangle$. Concretamente, para el potencial considerado, puede demostrarse que

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{3}{2} \right) \text{ y que}$$

$$\ell = \begin{cases} 0, 2, 4, \dots, n & \text{para } n \text{ par} \\ 1, 3, 5, \dots, n & \text{para } n \text{ impar} \end{cases}$$

a) Utilizar teoría de perturbaciones para calcular las correcciones a la energía y las degeneraciones residuales, para el nivel $n=2$, debidas a la interacción spin-órbita:

$$H_{S-O} = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}.$$

b) Si para $t=0$ el electrón se encuentra en el estado $\left| 2, 2, 1, \frac{1}{2}, + \right\rangle$ y se mide la energía, decir que resultados son posibles y con qué probabilidades.

✧ 10.- Considérese que $H_0 = A \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ es el hamiltoniano de una partícula de espín $\frac{1}{2}$ y momento angular orbital dado por el número cuántico $l = 1$.

a) Obtener las posibles energías del sistema y sus grados de degeneración.

b) Se aplica un campo magnético \mathbf{B} en la dirección x , de modo que el hamiltoniano resulta ser:

$$H_0 = A \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \gamma \mathbf{B} (L_x + 2S_x)$$

Considerando al segundo término como una perturbación, determinar la corrección (o correcciones) de la energía del nivel fundamental de H_0 , así como los correspondientes estados cuánticos.

- × 11.- Obtener, mediante el método variacional una estimación de la energía fundamental de una partícula de masa m que se mueve en un potencial unidimensional

$$V(x) = \begin{cases} 0 & -a < x < a \\ \infty & |x| > a \end{cases}$$

Utilizar para esto la siguiente función de prueba:

$$\phi(c,x) = \begin{cases} (a^2 - x^2)(1 + cx^2) & \text{si } -a < x < a \\ 0 & \text{si } |x| \geq a \end{cases}$$

A) Considerar un sistema físico en cuyo espacio de estados se ha elegido una base ortonormal formada por los kets $|\varphi_1\rangle; |\varphi_2\rangle; |\varphi_3\rangle; |\varphi_4\rangle; |\varphi_5\rangle; |\varphi_6\rangle$. En la base de estos seis vectores, tomados en ese orden los observables H_0 y W vienen dados por:

$$H_0 = \hbar\omega_0 \begin{bmatrix} 5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 6 \end{bmatrix} \quad W = b\hbar\omega_0 \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 & -2 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 2 \\ -2 & 0 & 1 & 1 & 0 & -2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & 2 & -2 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

Considerando a W como una perturbación de H_0 ($b \ll 1$), se pide:

- Indicar las posibles energías del sistema sin perturbar ($b=0$) y la degeneración de cada uno de estos niveles.
- Obtener las correcciones a estas energías en función del parámetro b considerando el orden más bajo de perturbación, indicando el grado de degeneración de cada nivel corregido.
- Suponiendo que el estado del sistema es $|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}|\varphi_3\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}|\varphi_4\rangle + \frac{2}{\sqrt{6}}|\varphi_5\rangle$ y se mide la energía. Indicar (para $b \neq 0$) que valores pueden obtenerse y con que probabilidad.

En estado degenerado solo vemos a orden ^{uno} ~~dos~~ como mucho

4) Cuando tenemos que resolver un problema en polares el laplaciano se convierte en: $\nabla^2 = \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{d}{d\rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{d^2}{d\varphi^2}$

En este caso en el que el problema solo depende de L_z es más fácil considerar $H_0 = \frac{L_z^2}{2I}$ con $L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{d\varphi}$

Hay que tener en cuenta que la perturbación v o depende de $x \rightarrow$ hay que pasar a polares: $x \rightarrow R \cdot \cos \alpha$

○ \vec{p} inducido siempre va en la misma dirección que \vec{E}

5) Cuando estamos utilizando el teorema de Vniat para calcular $\langle V \rangle$, siendo V la perturbación, $\langle E \rangle$ se calcula en el estado estacionario original que estamos corrigiendo.

7) Los estados corregidos hay que normalizarlos

○
8) Cuando la perturbación es del tipo $\vec{I} \cdot \vec{S}$ exponerte en la base de estados totales solo nos sirve para determinar cuál es la deg y en cuántos niveles se desdobla. También para conocer el valor de la energía de los niveles desdoblados

Elektra GmbH
 Trabajos eléctricos
 C/ Electricidad, 23
 34343 Pontevedra

A:
 Juan García Delgado
 C/ Dulzaina, 2
 34333 - Pontevedra
 NIF: 43524324-J

Fecha: 12/11/96
 Pedido del: 13/11/96
 Número de factura: 00001

Pos	Ctd.	Denominación	Unidad	Total
1	25	Interruptores	235	5.875
2	10	Bombillas	100	1.000
Subtotal				6.875
16% IVA				1.100
TOTAL				7.975

PROBLEMAS

1) a) $5\hbar\omega_0$ $3\hbar\omega_0$ $\hbar\omega_0$ y $6\hbar\omega_0$

b). Para el nivel $3\hbar\omega_0$ la corrección es cero, por lo que vemos a orden 2 y sumamos todos los valores de la columna. También da cero \rightarrow No se corrige

• $6\hbar\omega_0 \rightarrow$ no degenerado : $6\hbar\omega_0 + b\hbar\omega_0$

• $5\hbar\omega_0 \rightarrow$ no deg. A orden 1 no se corrige. A orden 2

$$5\hbar\omega_0 - 2b\hbar\omega_0$$

• $\hbar\omega_0 \rightarrow$ degenerado \rightarrow calcular autovalores de $\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$

¿ la perturbación rompe la deg?

c) usarán falta los ket de orden 1.

b) Calculamos los nuevos valores y kets propios

CORRECCIONES DE 1^{er} ORDEN.

$$E_1 = 5\hbar\omega_0 + \sum_{p \neq 1} \frac{|\langle \psi_p^{(0)} | W | \psi_1^{(0)} \rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_p^{(0)}} = 5\hbar\omega_0 + \frac{(b\hbar\omega_0)^2}{(5-1)\hbar\omega_0} + \frac{(1-2\hbar\omega_0)^2}{(5-1)\hbar\omega_0} + \frac{(b\hbar\omega_0)^2}{(5-6)\hbar\omega_0}$$

$$E_1 = 5\hbar\omega_0 + \frac{b^2 \hbar\omega_0}{4} \rightarrow \text{deg} = 1$$

$$E_2 = 3\hbar\omega_0 \quad |\psi_2\rangle = |\psi_2^{(0)}\rangle$$

Para $|\psi_3\rangle$:

$$b\hbar\omega_0 \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\lambda_1 = 2b\hbar\omega_0$$

$$\lambda_2 = -b\hbar\omega_0$$

$$\lambda_3 = 0$$

$$v_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, 1, 0)$$

$$v_2 = (0, 0, 1)$$

$$v_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(-1, 1, 0)$$

la degeneración se

rompe totalmente

$$E_3 = \hbar\omega_0 + 2b\hbar\omega_0 \quad |\psi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_3^{(0)}\rangle + |\psi_4^{(0)}\rangle)$$

$$E_4 = \hbar\omega_0 - b\hbar\omega_0 \quad |\psi_4\rangle = |\psi_5^{(0)}\rangle$$

$$E_5 = \hbar\omega_0 \quad |\psi_5\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(-|\psi_3^{(0)}\rangle + |\psi_4^{(0)}\rangle)$$

$$E_6 = \hbar\omega_0(6+b) \quad |\psi_6\rangle = \sum_m C_m^{(1)} |\psi_m^{(0)}\rangle \quad C_m^{(1)} = \frac{\langle \psi_6^{(0)} | W | \psi_m^{(0)} \rangle}{E_m^{(0)} - 6\hbar\omega_0}$$

$$c) |\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} |\psi_3^{(0)}\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} |\psi_4^{(0)}\rangle + \frac{2}{\sqrt{6}} |\psi_5^{(0)}\rangle$$

Expresamos este vector en la nueva base corregida

$$|\psi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_3^{(0)}\rangle + |\psi_4^{(0)}\rangle) \quad |\psi_4\rangle = |\psi_5^{(0)}\rangle \quad |\psi_5\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_3^{(0)}\rangle - |\psi_4^{(0)}\rangle)$$

$$|\psi_3\rangle - |\psi_5\rangle = \frac{2}{\sqrt{2}} |\psi_4^{(0)}\rangle \Rightarrow |\psi_4^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_3\rangle - |\psi_5\rangle)$$

$$|\psi_3\rangle + |\psi_5\rangle = \frac{2}{\sqrt{2}} |\psi_3^{(0)}\rangle \Rightarrow |\psi_3^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_3\rangle + |\psi_5\rangle)$$

$$|\psi\rangle = \frac{1}{2\sqrt{3}} (|\psi_3\rangle + |\psi_5\rangle) + \frac{1}{2\sqrt{3}} (|\psi_3\rangle - |\psi_5\rangle) + \frac{2}{\sqrt{6}} |\psi_4\rangle$$

$$|\psi\rangle = \frac{2}{\sqrt{3}} |\psi_3\rangle + \frac{2}{\sqrt{6}} |\psi_4\rangle$$

Las energías que pueden obtenerse y sus probabilidades son:

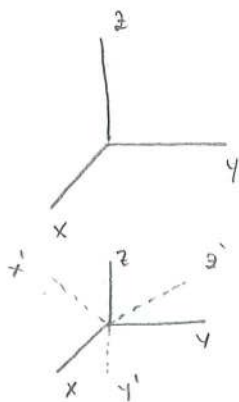
$$E_3 = 2b\hbar\omega_0 + \hbar\omega_0 \quad P(E_3) = 1/3$$

$$E_4 = -b\hbar\omega_0 + \hbar\omega_0 \quad P(E_4) = 2/3$$

Interpretación gráfica:

$$H_0 = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix}$$

$$H = H_0 + \lambda \begin{pmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{pmatrix}$$



Todas las bases de este espacio son autovectores de H_0 , porque está degenerado

x', z', y' base de la perturb.

Si $\lambda \rightarrow 0$: $z' \rightarrow z$; $y' \rightarrow y$;
 $x' \rightarrow x$

Correcciones de orden cero: $2+2'$

10) $l = 1$ $s = 1/2$

$$H = A \vec{L} \cdot \vec{S} + \gamma B (L_x + 2S_x)$$

a) $\vec{L} \cdot \vec{S} \rightarrow \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2) \quad J = 1/2, 3/2 \quad |JM\rangle$$

$$\frac{1}{2} [J(J+1)\hbar^2 - l(l+1)\hbar^2 - s(s+1)\hbar^2] \quad \begin{matrix} \swarrow -A\hbar^2 \\ \searrow \frac{A\hbar^2}{2} \end{matrix} \quad \begin{matrix} J = 1/2 \\ J = 3/2 \end{matrix}$$

$$H_0 = \begin{matrix} 1/2, 1/2 > & 1/2, -1/2 > \\ \begin{bmatrix} -A\hbar^2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -A\hbar^2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A\hbar^2/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & A\hbar^2/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{A\hbar^2}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{A\hbar^2}{2} \end{bmatrix} \end{matrix}$$

b) $\gamma B \langle 1/2, 1/2 | L_x + 2S_x | 1/2, 1/2 \rangle$

$\gamma B \langle 1/2, 1/2 | L_x + 2S_x | 1/2, -1/2 \rangle$

$\gamma B \langle 1/2, -1/2 | L_x + 2S_x | 1/2, 1/2 \rangle$

$\gamma B \langle 1/2, -1/2 | L_x + 2S_x | 1/2, -1/2 \rangle$

Hay que pasar a la otra base

$$|1/2, 1/2\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} |1, 1, 1/2\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} |0, 1/2\rangle$$

$\begin{matrix} \uparrow & \uparrow \\ m_l & m_s \end{matrix}$

$$|1/2, -1/2\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} |0, -1/2\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} |1, 1/2\rangle$$

$$L_x = \frac{L_+ + L_-}{2}$$

$$L_x = \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{3}\hbar \\ \frac{2}{3}\hbar & 0 \end{bmatrix} \quad S_x = \begin{bmatrix} 0 & -\frac{1}{6}\hbar \\ -\frac{1}{6}\hbar & 0 \end{bmatrix}$$

$$W = \gamma B \hbar \begin{bmatrix} 0 & 1/3 \\ 1/3 & 0 \end{bmatrix} \quad \Delta E = \pm \frac{\gamma B \hbar}{3} <$$

$$E_1 = -A\hbar^2 + \frac{\gamma B \hbar}{3}$$

$$E_2 = -A\hbar^2 - \frac{\gamma B \hbar}{3}$$

Obtener la matriz correspondiente a W en la base $|1/2, -1/2\rangle, |1/2, 1/2\rangle$

De la otra forma:

$$\vec{L} + 2\vec{S} = \alpha |JM\rangle \vec{J} \quad \alpha |JM\rangle = \frac{\langle \vec{J} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S}) \rangle}{J(J+1)\hbar^2} = \frac{\langle \vec{J} \cdot \vec{L} \rangle + 2 \langle \vec{J} \cdot \vec{S} \rangle}{J(J+1)\hbar^2}$$

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

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

$$\langle \vec{J} \cdot \vec{L} \rangle = \langle JH | \vec{J} \cdot \vec{L} | JH \rangle = l(l+1)\hbar^2 + \frac{1}{2} j(j+1)\hbar^2 - \frac{1}{2} l(l+1)\hbar^2 - \frac{1}{2} s(s+1)\hbar^2$$

$$2\langle \vec{J} \cdot \vec{S} \rangle = 2s(s+1)\hbar^2 + j(j+1)\hbar^2 - l(l+1)\hbar^2 - s(s+1)\hbar^2$$

$$\alpha(j) = \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \rightarrow j = 1/2$$

$$l=1 \quad s = \frac{1}{2} \rightarrow \alpha(j) = 2/3$$

$$\vec{L} + 2\vec{S} = \frac{2}{3} \vec{J} \rightarrow L_x + 2S_x = \frac{2}{3} J_x = \frac{2}{3} \cdot \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$W = \gamma_B \frac{2}{3} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{\gamma_B \hbar}{3} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Factor de Landé: $g_j = \alpha(j)$ cuando $\vec{J} = \vec{L} + 2\vec{S}$

$$L_x = \frac{L_+ + L_-}{2} \quad S_y = \frac{S_+ - S_-}{2}$$

$$L_x + 2S_y = \hbar \begin{bmatrix} 0 & 2/3 + i/3 \\ 2/3 - i/3 & 0 \end{bmatrix} \rightarrow \text{Calculamos autoval y listo.}$$

Si lo queremos hacer de la otra forma:

$$\vec{V} = \vec{V}_1 + \vec{V}_2 \quad \vec{V}_1 = \vec{L} \quad \vec{V}_2 = 2\vec{S}$$

$$\alpha_1(j) = \frac{\langle JH | \vec{J} \cdot \vec{L} | JH \rangle}{j(j+1)\hbar^2} = 4/3$$

$$\alpha_2(j) = \frac{\langle JH | \vec{J} \cdot \vec{S} | JH \rangle}{j(j+1)\hbar^2} = -2/3$$

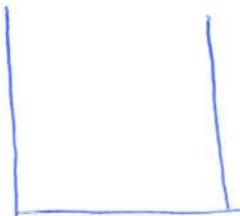
Calculamos L_x y S_y en las bases dadas y los sumamos.

$$L_x = \frac{4}{3} J_x = \frac{4}{3} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$2S_y = (-2/3 J_y) = -\frac{2}{3} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

$L_x + 2S_y \rightarrow$ da lo mismo que la anterior.

1)



$$W(x) = a\omega_0 \delta(x - a/2) \quad \omega_0 \in \mathbb{R}$$

Peso 10

Calcular las correcciones de 1^{er} orden.

Para el pozo unidimensional, los autovalores son no degenerados

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \quad E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

$$H = H_0 + W = \frac{p^2}{2m} + a\omega_0 \delta(x - a/2)$$

Para el primer orden:

Cuando la función de onda es impar (n impar):

$$\operatorname{tg} \frac{kx}{2} = -\frac{\hbar^2 k^2}{ma\omega_0}$$

Esto podría saberse del primer curso con métodos aproximados todos los estados suben lo mismo

$$\begin{aligned} \lambda E_1 &= \langle \psi_1 | W | \psi_1 \rangle = \langle \psi_1 | a\omega_0 \delta(x - a/2) | \psi_1 \rangle = \\ &= \int_0^a dx \cdot \frac{2}{a} \sin^2 \frac{n\pi x}{a} a\omega_0 \delta(x - a/2) \cdot \sin \frac{n\pi x}{a} = 2\omega_0 \int_0^a dx \sin^2 \frac{n\pi x}{a} \delta(x - a/2) = \end{aligned}$$

$$\sin^2 \frac{n\pi x}{a} \delta(x - a/2) = \sin^2 \frac{n\pi a}{2a} \delta(x - a) = \sin^2 \frac{n\pi}{2} \delta(x - a) = \begin{cases} 0 & \text{si } n \text{ par} \\ \delta(x - a) & \text{si } n \text{ impar} \end{cases}$$

$$= 2\omega_0 \int_0^a \delta(x - a) dx = 2\omega_0 \theta(x - a) \Big|_0^a = 2\omega_0 \theta(0) - 2\omega_0 \theta(a) = 2\omega_0 \cdot \begin{cases} 0 & x < 0 \\ 1 & 0 < x < a \\ 2 & x > a \end{cases}$$

Como el pozo se encuentra entre $x=0$ y $x=a$:

$$\lambda E_1 = 2\omega_0$$

Luego, los energías a primer orden son:

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} + 2\omega_0$$

para n par

Para n impar no se corrige.

2) Oscilador armónico 2D

$$H = \frac{1}{2m} (P_x^2 + P_y^2) + \frac{1}{2} m\omega^2 (x^2 + y^2)$$

Sistema perturbado por $V = 2\mu xy = 2\mu \frac{\hbar}{m\omega} [a_x^\dagger + a_x][a_y^\dagger + a_y]$

Obtener en primer orden E_0 y E_1 . $E_{n_x n_y} = (n_x + n_y + 1) \cdot \hbar\omega$

Para un oscilador armónico en dos dimensiones se obtiene que:

$$\psi_n = \sqrt{\frac{1}{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-m\omega x^2/2\hbar} \cdot H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x\right)$$

$$\psi_n(x,y) = \underbrace{\frac{1}{2^n n!} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2}}_{C_n} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}(x^2+y^2)} \cdot H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x\right) \cdot H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} y\right)$$

$$\psi_0 = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}(x^2+y^2)} \quad \psi_1 = 2xy \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}(x^2+y^2)}$$

Para el estado fundamental:

$$\lambda E_0 = \langle \psi_0 | V | \psi_0 \rangle = \frac{m\omega}{\pi\hbar} \cdot 2\mu \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} xy e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}} e^{-\frac{m\omega y^2}{2\hbar}} dx dy =$$

$$= \frac{2\mu m\omega}{\pi\hbar} \cdot 0 \rightarrow \text{El estado fundamental no se corrige en 1ª aprox.}$$

Hay que ir a orden 2

$$\lambda^2 E_2 = \sum_{n_x, n_y \neq 0,0} \frac{|\langle n_x n_y | V | 0,0 \rangle|^2}{E_{0,0} - E_{n_x n_y}} \quad V | 0,0 \rangle = \frac{\mu\hbar}{m\omega} | 1,1 \rangle$$

$$\lambda^2 E_2 = \frac{\mu^2 \hbar^2}{m^2 \omega^2} \frac{2 | \langle 1,1 | 1,1 \rangle |^2}{\hbar\omega - 3\hbar\omega} = - \frac{\mu^2 \hbar^2}{2m^2 \omega^3}$$

Porque el primer excitado \rightarrow es degenerado \rightarrow componer matriz

$$V^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\mu\hbar}{m\omega} \\ \frac{\mu\hbar}{m\omega} & 0 \end{pmatrix} \rightarrow \text{Autoval: } \pm \frac{\mu\hbar}{m\omega} \rightarrow \text{La degeneración se rompe.}$$

\uparrow ¿Faltaría en 2?

3) $H_0 = A \cdot S_{ez} \cdot S_{pz}$

a) Energías y g

$S_{ez} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ $S_{pz} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$

$\langle ++ | S_{ez} S_{pz} | ++ \rangle \Rightarrow S_{ez} | ++ \rangle \otimes S_{pz} | ++ \rangle = \frac{\hbar}{2} | ++ \rangle \otimes \frac{\hbar}{2} | ++ \rangle = \frac{\hbar^2}{4} | ++ \rangle$

$\langle +- | S_{ez} S_{pz} | +- \rangle = -\frac{\hbar^2}{4}$ $\langle -+ | S_{ez} S_{pz} | -+ \rangle = \frac{\hbar^2}{4}$ $\langle -- | S_{ez} S_{pz} | -- \rangle = -\frac{\hbar^2}{4}$

$H_0 = \frac{A\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{matrix} | ++ \rangle \\ | +- \rangle \\ | -+ \rangle \\ | -- \rangle \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} E_1 = \frac{A\hbar^2}{4} & g = 2 \\ E_2 = -\frac{A\hbar^2}{4} & g = 2 \end{matrix}$

b) Perturbación $W = B \cdot S_{ex} \cdot S_{py} \rightarrow$ ¿de perturbación debe ser simétrica? No

Estados estacionarios de H_0 : $| ++ \rangle$, $| +- \rangle$, $| -+ \rangle$ y $| -- \rangle$.

Vamos a calcular la matriz asociada a W .

$\langle ++ | S_x S_y | ++ \rangle = 0$ $\langle ++ | S_x S_y | +- \rangle = 0$ $\langle ++ | S_x S_y | -- \rangle = -\frac{\hbar^2}{4}$ $\langle ++ | S_x S_y | -+ \rangle = 0$
 $\langle +- | S_x S_y | +- \rangle = 0$ $\langle +- | S_x S_y | -- \rangle = 0$ $\langle +- | S_x S_y | -+ \rangle = \frac{\hbar^2}{4}$
 $\langle -+ | S_x S_y | -- \rangle = 0$ $\langle -+ | S_x S_y | -+ \rangle = 0$
 $\langle -- | S_x S_y | -+ \rangle = 0$

$W = \frac{B\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ +1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$

Ordenamos la base de la forma: $| ++ \rangle$, $| -- \rangle$, $| +- \rangle$, $| -+ \rangle$

$H_0 = \frac{A\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ $W = \frac{B\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ +1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$

Los dos valores de energía están deg.

$$\frac{B\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ +1 & 0 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{vmatrix} -\lambda & -c \\ +c & -\lambda \end{vmatrix} = +\lambda^2 + c^2 = 0 \Rightarrow \lambda^2 = -c^2$$

$$\lambda^2 = -\frac{8^2 \hbar^4}{16} \cdot i^2 \Rightarrow \lambda = \pm \frac{8\hbar^2}{4} \begin{cases} v_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (i, 1) \\ v_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (1, i) \end{cases}$$

La degeneración se rompe totalmente:

$$E_1 = \frac{\hbar^2}{4} (A+B) \quad |\psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (i|\psi_1^0\rangle + |\psi_2^0\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} (-i|++\rangle + |--\rangle) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [(i\sqrt{2}-i)|++\rangle + |--\rangle]$$

$$E_2 = \frac{\hbar^2}{4} (A-B) \quad |\psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_1^0\rangle + i|\psi_2^0\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|++\rangle + i|--\rangle) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [c|++\rangle + (1+i\sqrt{2})|--\rangle]$$

Para el 2º autovector:

$$\frac{B\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{vmatrix} -\lambda & c \\ -c & -\lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 + c^2 = 0 \rightarrow \lambda^2 = \left(\frac{8\hbar^2}{4}\right)^2 \rightarrow \lambda = \pm \frac{8\hbar^2}{4}$$

La degeneración se rompe totalmente:

$$E_3 = \frac{\hbar^2}{4} (-A+B) \quad |\psi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (-i|+-\rangle + |--\rangle + |+-\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(i\sqrt{2}-i)|+-\rangle + |--\rangle]$$

$$E_4 = \frac{\hbar^2}{4} (-A-B) \quad |\psi_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle + |--\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} [c|+-\rangle + (1+i\sqrt{2})|--\rangle]$$

c) $|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |e+, p+\rangle + \frac{i}{\sqrt{3}} |e+, p-\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} |e-, p+\rangle + \frac{i}{\sqrt{6}} |e-, p-\rangle$

Medimos Sze valores y prob.

Los únicos valores posibles son $\pm \frac{\hbar}{2}$

Entonces: $P(\hbar/2) = \frac{1}{3} + \frac{|c|^2}{3} = \frac{2}{3}$ ✓

$P(-\hbar/2) = \frac{1}{6} + \frac{|c|^2}{6} = \frac{2}{6} = \frac{1}{3}$ ✓

¿ $|\psi\rangle$ es producto o entrelazado?

Si $|\psi\rangle$ fuese producto: $|\psi\rangle = |\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle = (a|e+\rangle + b|e-\rangle) \otimes (c|p+\rangle + d|p-\rangle)$

Medimos y si obtenemos $\frac{\hbar}{2} \rightarrow |\psi'\rangle = |e+\rangle \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} [1|p+\rangle + i|p-\rangle]$
 $-\frac{\hbar}{2} \rightarrow |\psi'\rangle = |e-\rangle \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} [1|p+\rangle - i|p-\rangle]$

Como ha cambiado → estado no entrelazado

$|\psi\rangle = ac |e+, p+\rangle + ad |e+, p-\rangle + bc |e-, p+\rangle + bd |e-, p-\rangle$

$ac = \frac{1}{\sqrt{3}} \quad ad = \frac{i}{\sqrt{3}} \quad bc = \frac{1}{\sqrt{6}} \quad bd = -\frac{i}{\sqrt{6}}$

$$\left. \begin{aligned} ac = \frac{1}{\sqrt{3}} \rightarrow a = \frac{1}{c\sqrt{3}} \\ ad = \frac{i}{\sqrt{3}} \rightarrow a = \frac{i}{d\sqrt{3}} \end{aligned} \right\} \frac{1}{c} = \frac{i}{d} \rightarrow d = ic \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} ac = \frac{1}{\sqrt{3}} \rightarrow a = \frac{1}{c\sqrt{3}} \\ ad = \frac{i}{\sqrt{3}} \rightarrow a = \frac{i}{d\sqrt{3}} \end{aligned}} \right\} d = c = 0$$

De las ecuaciones con $b \rightarrow d = -ic$

Entonces $|\psi\rangle$ sería nulo, por lo que deducimos que es estado entrelazado.

d) Supongamos que medimos x . ¿Valores y prob?

Escribamos $|\psi\rangle$ en función de los estados estacionarios:

$$\begin{aligned} \sqrt{2}|\psi\rangle &= (\sqrt{2}-i)|1+\rangle + |1-\rangle \\ + \sqrt{2}|\psi\rangle &= i|1+\rangle + |1-\rangle \quad (\cdot \sqrt{2}) \end{aligned}$$

Los resta:

$$-\frac{\sqrt{2}}{2}(|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle) = |1+\rangle \rightarrow |1+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(-|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle)$$

$$\frac{\sqrt{2}}{2}(|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle) = |1-\rangle \rightarrow |1-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle)$$

$$|1+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(-|\psi_3\rangle + |\psi_4\rangle)$$

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} |\psi_1\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} |\psi_2\rangle - \frac{i}{\sqrt{6}} |\psi_3\rangle + \frac{i}{\sqrt{6}} |\psi_4\rangle + \frac{1}{\sqrt{12}} |\psi_3\rangle + \frac{1}{\sqrt{12}} |\psi_4\rangle - \frac{i}{\sqrt{12}} |\psi_1\rangle - \frac{i}{\sqrt{12}} |\psi_2\rangle = \\ &= \frac{-\sqrt{2}-i}{\sqrt{2}} |\psi_1\rangle + \frac{\sqrt{2}-i}{\sqrt{12}} |\psi_2\rangle + \frac{-i\sqrt{2}+1}{\sqrt{12}} |\psi_3\rangle + \frac{i\sqrt{2}+1}{\sqrt{12}} |\psi_4\rangle \end{aligned}$$

$$P(E_1) = \frac{2}{6} = \frac{1}{4}$$

$$P(E_3) = \frac{1}{4}$$

$$\rightarrow \text{Da } P = \frac{2}{6} \left[1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \right]^2$$

$$P(E_2) = \frac{2}{6} = \frac{1}{4}$$

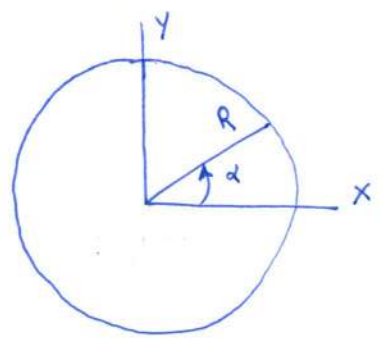
$$P(E_4) = \frac{1}{4}$$

$$|\langle \psi | \psi \rangle|^2$$

↑

Hay que volver a hacer los cálculos pq los vectores están mal.

4) Partícula de masa m Es más fácil si tomamos $H_0 = \frac{L_z^2}{2I}$ y $L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \alpha}$



Es una partícula sometida a un pozo circular

$$H\psi = E\psi \rightarrow \frac{p^2}{2m} \psi = E\psi \rightarrow \psi = \psi(\alpha)$$

Describimos el sistema en coordenadas polares

$$p^2 = -\hbar^2 \nabla^2 \rightarrow p^2 = \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial \psi}{\partial R} \right) + \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \alpha^2} = \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \alpha^2}$$

$$-\hbar^2 \frac{1}{2mR^2 E} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \alpha^2} = \psi \rightarrow \frac{\partial^2 \psi}{\partial \alpha^2} + \frac{\hbar^2}{2mER^2} \psi = 0 \rightarrow \text{al revés } \frac{2mER^2}{\hbar^2}$$

$$\psi = A \cos \sqrt{\frac{\hbar^2}{2mER^2}} \alpha + B \sin \sqrt{\frac{\hbar^2}{2mER^2}} \alpha \quad \psi' = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2mER^2}} (-A \sin \sqrt{\dots} \alpha + B \cos \sqrt{\dots} \alpha)$$

$\sqrt{\frac{\hbar^2}{2mER^2}} = \lambda \rightarrow$ Exigimos que la función sea periódica con periodo 2π
 $\psi(0) = \psi(2\pi) \quad \psi'(0) = \psi'(2\pi)$

$$\begin{vmatrix} 1 - \cos 2\pi\lambda & -\sin 2\pi\lambda \\ -\lambda \sin 2\pi\lambda & \lambda(1 - \cos 2\pi\lambda) \end{vmatrix} = \lambda(1 - \cos 2\pi\lambda)^2 - \lambda \sin^2 2\pi\lambda = 0$$

$$(1 - \cos 2\pi\lambda)^2 = (\sin 2\pi\lambda)^2$$

$$\lambda = n$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{2mER^2}{\hbar^2}} \rightarrow E = \frac{\hbar^2}{2mR^2} \cdot \lambda^2$$

$$\frac{\hbar^2}{2mER^2} = n^2 \rightarrow E = \frac{\hbar^2}{2mR^2} \cdot \frac{1}{R^2} \cdot n^2$$

$\psi = A e^{in\alpha} + B e^{-in\alpha} \rightarrow$ Si en lugar de tomar $n \in \mathbb{N}$, tomamos $n \in \mathbb{Z} \rightarrow$

$$\psi = \frac{e^{in\alpha}}{\sqrt{2\pi}} \quad n \in \mathbb{Z}$$

b) \mathcal{E}

$$V = q \cdot E \cdot x \rightarrow H = H_0 + V \quad V = -qEx = -qER \cos \alpha$$



Para el estado fundamental $n=0 \rightarrow \psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$

Corrección a primer orden: $\lambda E_1 = \langle \psi_0 | V | \psi_0 \rangle = \int_0^{2\pi} \frac{1}{2\pi} qEx \, d\alpha = \int_0^{2\pi} \frac{1}{2\pi} qER \cos \alpha \, d\alpha$

$$= \frac{qER}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos\alpha d\alpha = 0$$

El estado fundamental no se corrige. Los demás están doblemente degenerados. Hay que construir matrices y obtener autoval y autovec.

Corregimos el estado fundamental a 2º orden.

$$\text{En } 2^\circ \text{ E}_0 = \sum_{p \neq 0} \frac{|\langle \psi_p | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \cos\alpha | \psi_0 \rangle|^2}{0 - E_n}$$

Solo se pide corregir la función de onda

$$\langle \psi_p | \frac{1}{E_0 - E_n} \langle \psi_p | W | \psi_0 \rangle | \psi_p \rangle = -\frac{qER}{2} \frac{1}{E_0 - E_1} (|\psi_1\rangle + |\psi_{-1}\rangle) = +\frac{q^2 m E R^3}{\hbar^2} (|\psi_1\rangle + |\psi_{-1}\rangle)$$

$$W | \psi_0 \rangle = -\frac{qER}{2} (e^{i\alpha} + e^{-i\alpha}) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} = -\frac{qER}{2} (|\psi_1\rangle + |\psi_{-1}\rangle)$$

dos únicas "p" que no dan cero son p=1 y p=-1

$$\langle \psi_1 | W | \psi_0 \rangle = -\frac{qER}{2} \quad \langle \psi_{-1} | W | \psi_0 \rangle = -\frac{qER}{2}$$

$$|\psi_0\rangle = |\psi_0\rangle + \frac{q^2 m E R^3}{\hbar^2} (|\psi_1\rangle + |\psi_{-1}\rangle) \rightarrow \psi_0(\alpha) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(1 + \frac{2q^2 m E R^3}{\hbar^2} \cos\alpha \right)$$

$$a) \vec{p} = \alpha \vec{E}$$

$$\langle \vec{p} \rangle = \alpha E \rightarrow \alpha = \frac{\langle p \rangle}{E} \quad \vec{p} = q\vec{R} \rightarrow \langle \vec{p} \rangle = \langle \psi_0 | q\vec{R} | \psi_0 \rangle$$

$$R = x$$

$$\langle \psi_0 | q x | \psi_0 \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \left(1 + \frac{2q^2 m E R^3}{\hbar^2} \cos\alpha \right)^2 R \cos\alpha d\alpha \Rightarrow$$

$$\alpha = \frac{2q^2 m E R^3}{\hbar^2}$$

5) $H = \frac{p^2}{2m} - \frac{2q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \rightarrow$ Átomo hidrogenoide

Estados est: $|nlm\rangle$ Energía: $E_n = -\frac{me^4 q^2}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2}$

Perturbación: $W = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

Como todos los valores son degenerados menos el fundamental, debemos diagonalizar la matriz n no cambia p.q. son los elementos de la

$\langle nlm | W | nlm' \rangle = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \langle nlm | \frac{1}{r} | nlm' \rangle$ diagonal

$\frac{1}{r}$ es un operador escalar, por lo que la matriz es diagonal.

En lugar de calcular los integrales, utilizamos un truco

$2\langle T \rangle = -\langle V \rangle$

$V = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \rightarrow \langle V \rangle = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \frac{1}{r} \rangle$

$\langle H \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle = -\frac{1}{2} \langle V \rangle + \langle V \rangle = \frac{1}{2} \langle V \rangle = \frac{-2e^2}{8\pi\epsilon_0} \langle \frac{1}{r} \rangle$

$\langle H \rangle = E_n \rightarrow$ estamos en un estado estacionario $|nlm\rangle$

$\langle \frac{1}{r} \rangle = -\frac{8\pi\epsilon_0}{2e^2} E_n = +\frac{8\pi\epsilon_0}{2e^2} \cdot \frac{m q^4 q^2}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2} = \frac{mq^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{2}{n^2}$

$E_n^{(1)} = E_n + \frac{8\pi\epsilon_0}{2e^2} E_n = E_n \left(\frac{2e^2 - 8\pi\epsilon_0}{2e^2} \right) = \frac{-me^4 q^2}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2} (2^2 + 22)$

$E_n^{(exact)} = \frac{-me^4 (2+1)^2}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2}$

$\frac{\Delta E_n}{E_n} = \frac{E_n^{(ex)} - E_n^{(1)}}{E_n^{(ex)}} = \left(\frac{1}{2+1} \right)^2$

$2=1 \rightarrow$ Diferencia del 25%
 $2=99 \rightarrow$ " " 6'01%

6) $J = 3/2$ $H = H_0 + W$

$H_0 = a \left[J_x^2 + \frac{J_z^2}{h} \right]$ $W = b \left[J_x^2 - \frac{3}{4} h^2 \right]$

a) $b=0$ E g

$J = 3/2$

Vamos a construir la matriz de H_0 en la base $|JM\rangle$

$|JM\rangle = \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle, \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle$

$J_z |JM\rangle = Mh |JM\rangle$

En la base dada J_z es diagonal

$a \langle JM_j | J_x^2 + \frac{J_z^2}{h} | JM_i \rangle = a \langle JM_j | \left(M_i h |JM_i\rangle + \frac{J_z}{h} (M_i h |JM_i\rangle) \right) \rangle =$
 $= a \langle JM_j | M_i h |JM_i\rangle + \frac{M_i h}{h} \langle JM_j | M_i h |JM_i\rangle = a M_i h \langle JM_j | JM_i \rangle + a M_i^2 h \langle JM_j | JM_i \rangle =$
 $= a h M_i (\delta_{ij} + M_i \delta_{ij}) \rightarrow$ Matriz diagonal

$H_0 = a h \begin{pmatrix} 3h & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1h & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3h & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 15h \end{pmatrix}$ $\frac{a h}{h} = \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 15 \end{pmatrix}$

$E_1 = \frac{3ah}{4}$ $E_2 = -\frac{ah}{4}$ $E_3 = 15ah/4$
 $g_1 = 2$ $g_2 = 1$ $g_3 = 1$

b) Correcciones de primer orden

E_1 es degenerado, por lo que necesitamos construir la matriz W

$\langle \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} | W | \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \rangle$ $J_{\pm} |JM\rangle = \sqrt{J(J\pm 1) - M(M\pm 1)} |JM\pm 1\rangle$
 $J_+ | \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \rangle = \sqrt{3} | \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \rangle$ $J_- | \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \rangle = 0$
 $J_+ = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ $J_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}$
 $J_x = \frac{h}{2} (J_+ + J_-) = \frac{\sqrt{3}}{2} h \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$
 $J_x^2 = \frac{3h^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$

Hay que construir J_+ y J_-

$$J_+ |JM\rangle = \sqrt{J(J+1) - M(M+1)} |J, M+1\rangle$$

$$J_- |JM\rangle = \sqrt{J(J+1) - M(M-1)} |J, M-1\rangle$$

$$J_+ | \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \rangle = \sqrt{3} | \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \rangle$$

$$J_+ | \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \rangle = \sqrt{3} | \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \rangle$$

$$J_+ | \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \rangle = 2 | \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \rangle$$

$$J_+ | \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \rangle = 0$$

$$J_+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$J_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$J_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 2 & \sqrt{3} \\ \sqrt{3} & 2 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$J_x^2 = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 3 & 2\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 2\sqrt{3} & 7 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 7 & 2\sqrt{3} \\ 0 & 0 & 2\sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}$$

$$W = \hbar^2 \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3}/2 & 0 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \sqrt{3}/2 \\ 0 & 0 & \sqrt{3}/2 & 0 \end{pmatrix}$$

Para el autovalor deg: analizar la matriz $\hbar^2 \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 1 \end{pmatrix}$

$$\lambda_1 = \frac{3}{2} \hbar^2 \quad \lambda_2 = -\frac{1}{2} \hbar^2$$

$$E = \frac{15a}{4} \hbar \quad \text{no se corrige}$$

$$E = -\frac{a}{4} \hbar \quad \text{se corrige en } 6\hbar^2$$

71 \vec{J} $j=1$ $|1\rangle$ $|0\rangle$ $|-1\rangle \rightarrow$ autoestados de J^2 y J_z

$$H_0 = aJ_z + \frac{b}{\hbar} J_z^2$$

a) ¿Energías? ¿Para que valores de $\frac{a}{b}$ hay deg?

Hay que construir la matriz para H

$$\begin{matrix} \langle 11| \\ \langle 01| \\ \langle -11| \end{matrix} \begin{pmatrix} |1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle \end{pmatrix}$$

$$\langle 11|H_0|1\rangle = a \langle 11|J_z|1\rangle + \frac{b}{\hbar} \langle 11|J_z^2|1\rangle$$

En la base dada H_0 es diagonal

Momentos angulares J : $J^2 = j(j+1)\hbar^2$ $J_z = m_z \hbar$ $-j \leq m_z \leq j$

$$J_x = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$J_z^2 = \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\langle 11|H_0|1\rangle = a\hbar + \frac{b\hbar^2}{\hbar} = \hbar(a+b)$$

$$\langle 01|H_0|0\rangle = 0$$

$$\langle -11|H_0|-1\rangle = -a\hbar + \frac{b\hbar^2}{\hbar} = \hbar(b-a)$$

$E_1 = \hbar(a+b)$ $E_2 = 0$ $E_3 = \hbar(b-a)$

Para que haya deg: $b-a = a+b \rightarrow a=0$

$$a+b = 0 \Rightarrow a = -b$$

$$b-a = 0 \Rightarrow b = a$$

Como debemos dar el valor del cociente $\frac{b}{a}$, a no puede ser cero

$\frac{b}{a} = 1$ o $\frac{b}{a} = -1$, de manera que el nivel $E=0$ estará degenerado

b) Campo $\vec{B}_0 = B_0 \hat{u}$ $\hat{u} = (\sin\theta \cos\phi, \sin\theta \sin\phi, \cos\theta)$

Calcular ω

$$\omega = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\gamma B_0 (J_x, J_y, J_z) \cdot (\sin\theta \cos\phi, \sin\theta \sin\phi, \cos\theta) = -\gamma B_0 (J_x \sin\theta \cos\phi + J_y \sin\theta \sin\phi + J_z \cos\theta)$$

$$= -\gamma (J_x \sin\theta \cos\phi + J_y \sin\theta \sin\phi + J_z \cos\theta) B_0 = \omega_0 (J_x \sin\theta \cos\phi + J_y \sin\theta \sin\phi + J_z \cos\theta)$$

\uparrow
 $-\gamma B_0 = \omega_0$

Escribamos W matricialmente. Para ello, calculamos J_x , J_y y J_z

$$J_+ = \hbar \sqrt{j(j+1) + m(m+1)} |j, m+1\rangle = \hbar \sqrt{2 - m(m+1)} |H, m+1\rangle$$

$$J_+ |1, 1\rangle = 0 \quad J_+ |1, 0\rangle = \hbar \sqrt{2} |1, 1\rangle \quad J_+ |1, -1\rangle = \hbar \sqrt{2} |1, 0\rangle$$

$$J_+ = \sqrt{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} \langle 1, 1 | \\ \langle 1, 0 | \\ \langle 1, -1 | \end{matrix}$$

$$J_- = \hbar \sqrt{2 - m(m-1)} |H, m-1\rangle = \hbar \sqrt{2 - m(m-1)} |H, m-1\rangle$$

$$J_- |1, 1\rangle = \sqrt{2}\hbar |1, 0\rangle \quad J_- |1, 0\rangle = \sqrt{2}\hbar |1, -1\rangle \quad J_- |1, -1\rangle = 0$$

$$J_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$J_x = \frac{J_+ + J_-}{2} \quad J_x = \frac{\hbar}{2} \sqrt{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$J_y = \frac{J_+ - J_-}{2i} = -\frac{\hbar}{2} i \sqrt{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$J_y = \frac{\hbar}{2} \sqrt{2} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}$$

$$W = W_0 \hbar \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \cos\phi - i \sin\theta \sin\phi \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right) & 0 \\ \sin\theta \cos\phi + i \sin\theta \sin\phi \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right) & 0 & \frac{\sqrt{2}}{2} \sin\theta \cos\phi - i \sin\theta \sin\phi \\ 0 & \frac{\sqrt{2}}{2} \sin\theta \cos\phi + i \sin\theta \sin\phi & \cos\theta \end{pmatrix} =$$

$$= W_0 \hbar \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta e^{-i\phi} \frac{\sqrt{2}}{2} & 0 \\ \sin\theta e^{i\phi} \frac{\sqrt{2}}{2} & 0 & \frac{\sqrt{2}}{2} \sin\theta e^{-i\phi} \\ 0 & \frac{\sqrt{2}}{2} \sin\theta e^{i\phi} & \frac{\sqrt{2}}{2} \cos\theta \end{pmatrix}$$

c) $\omega_0 \ll a$ $b = a$ $\hat{n} \equiv \text{ox}$ Calcular corrección a orden 1.

y autoestados a orden 0

Para conseguir las energías, como tengo las expresiones matriciales:

$$E_{\pm}^0 = 2a\hbar \quad E_1 = 2a\hbar + \omega_0 \cos\theta \rightarrow \boxed{E_1 = 2a\hbar}$$

$$\theta = \frac{\pi}{2}$$

Los otros dos energías están degenerados:

$$\begin{vmatrix} -\lambda & \frac{\sqrt{2}}{2} \operatorname{sen}\theta e^{-i\varphi} \\ \frac{\sqrt{2}}{2} \operatorname{sen}\theta e^{i\varphi} & \frac{\sqrt{2}}{2} \cos\theta - \lambda \end{vmatrix} = \lambda \left(\lambda - \frac{\sqrt{2}}{2} \cos\theta \right) - \frac{1}{2} \operatorname{sen}^2\theta = 0$$

En el eje OX : $\theta = \frac{\pi}{2}$ $\varphi = 0$

$$\lambda^2 - \frac{\sqrt{2}}{2} \cos\theta \lambda - \frac{1}{2} \operatorname{sen}^2\theta = 0$$

$$\lambda = \frac{\frac{\sqrt{2}}{2} \cos\theta \pm \sqrt{\frac{1}{2} \cos^2\theta + \operatorname{sen}^2\theta}}{2} = \pm \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$E_2 = \frac{\sqrt{2}}{2} \omega_0 \hbar \quad E_3 = -\frac{\sqrt{2}}{2} \omega_0 \hbar$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [|0\rangle + |1\rangle] \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [|0\rangle - |1\rangle]$$

d) $b = 2a$ \vec{u} : dir cualquiera. Corregir 1(b) a primer orden. Calcular

$\langle M \rangle$ en 1(b). ¿ $\langle \vec{R} \rangle$ y \vec{B} son \parallel ? Obtener $\chi_{ij} \langle M_i \rangle = \sum_j \chi_{ij} B_j$

$$b = 2a: \quad E_0 = 0 \quad E_1 = a\hbar \quad E_2 = 3a\hbar$$

Para corregir 1(b) a primer orden hay que calcular:

$$\frac{\langle -1 | W | 0 \rangle}{E_0 - E_1} |1\rangle + \frac{\langle -1 | W | 0 \rangle}{E_0 - E_2} |2\rangle = \frac{\sqrt{2}}{2} \operatorname{sen}\theta e^{-i\varphi} \frac{|1\rangle}{-3a\hbar} + \frac{\sqrt{2}}{2} \operatorname{sen}\theta e^{i\varphi} \frac{|2\rangle}{-a\hbar} =$$

$$\frac{\sqrt{2}}{2} \frac{1}{a\hbar} \operatorname{sen}\theta \left(-\frac{1}{3} |1\rangle e^{-i\varphi} + |2\rangle e^{i\varphi} \right) = -A \left(\frac{1}{3} |1\rangle e^{-i\varphi} + |2\rangle e^{i\varphi} \right)$$

$$|0\rangle = |0\rangle = c \left(\frac{1}{3} |1\rangle + |2\rangle \right)$$

$$\langle 0 | 0 \rangle = 1 \left[\langle 0 | - c \left(\frac{1}{3} \langle 1 | + \langle 2 | \right) \right] \left[|0\rangle = c \left(\frac{1}{3} |1\rangle + |2\rangle \right) \right] = \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \quad 120$$

$$= |\langle 0 | 0 \rangle|^2 = \frac{c^2}{3} \langle 0 | 1 \rangle + \frac{c^2}{3} \langle 0 | 2 \rangle + \frac{c^2}{9} \langle 1 | 1 \rangle + \frac{c^2}{3} \langle 1 | 2 \rangle + c^2 \langle 2 | 2 \rangle =$$

$$= 1 + \frac{c^2}{9} + c^2 = 0 \Rightarrow \frac{10c^2}{9} = -1 \Rightarrow c^2 = -\frac{9}{10} \Rightarrow c = \frac{3}{\sqrt{10}} i$$

$$|l_0\rangle = |0\rangle + \frac{3}{\sqrt{10}} i \left(\frac{1}{3} |1\rangle e^{-i\varphi} + |1\rangle e^{i\varphi} \right) \sec\theta$$

$$\vec{z} = c \cdot \sec\theta$$

$$\langle \vec{H} \rangle = \gamma \langle \vec{J} \rangle = \gamma (\langle J_x \rangle \hat{i} + \langle J_y \rangle \hat{j} + \langle J_z \rangle \hat{k})$$

$$\langle J_x \rangle = \langle l_0 | J_x | l_0 \rangle = \left(\frac{\tilde{c}}{3} e^{-i\varphi}, 1, \tilde{c} e^{i\varphi} \right) \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{13} e^{-i\varphi} \\ 1 \\ c e^{i\varphi} \end{pmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} \hbar =$$

$$\left(1 + \frac{1}{3} \tilde{c} e^{-i\varphi} + c e^{i\varphi}, 1 \right) \cdot \begin{pmatrix} c_{13} \\ 1 \\ \tilde{c} \end{pmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} \hbar = \left(\frac{\tilde{c}}{3} + \frac{1}{3} \tilde{c} e^{-i\varphi} + \tilde{c} e^{i\varphi} + \tilde{c} \right) \frac{\sqrt{2}}{2} \hbar \rightarrow -\frac{4}{3} \frac{\hbar \omega_0}{a} \sec\theta \cos\varphi$$

$$\langle J_y \rangle = \left(i, \frac{2i\varphi}{3}, -i \right) \begin{pmatrix} c_{13} \\ 1 \\ c \end{pmatrix} = i \left(\frac{\tilde{c}}{3} + \frac{2c}{3} - c \right) \frac{\sqrt{2}}{2} \hbar = -\frac{4}{3} \frac{\hbar \omega_0}{a} \sec\theta \sin\varphi$$

$$\langle J_z \rangle = \left(\frac{c}{3}, 0, -c \right) \begin{pmatrix} c_{13} \\ 1 \\ c \end{pmatrix} = \frac{c^2}{9} - c^2 = -\frac{8}{9} c^2 \hbar \rightarrow -\frac{4}{9} \hbar \left(\frac{\omega_0}{a} \right)^2 \sec^2\theta \neq 0$$

por ser $\omega_0 \gg a$

$$\langle \vec{H} \rangle = -\frac{4}{3} \frac{\hbar \omega_0}{a} \sec\theta \left(\cos\varphi \hat{i} + \sin\varphi \hat{j} \right)$$

$$\vec{B}_0 = B_0 \cdot (\sec\theta \cos\varphi \hat{i} + \sec\theta \sin\varphi \hat{j} + \cos\theta \hat{k}) \quad \left. \begin{array}{l} \text{no son paralelos.} \\ \end{array} \right\}$$

$$\langle H_i \rangle = \sum_j \chi_{ij} B_j$$

$$H_x = \chi_{ix} B_x \Rightarrow -\frac{4}{3} \frac{\hbar \omega_0}{a} \sec\theta \cos\varphi = \chi_{ix} B_x \cos\varphi$$

$$\boxed{\chi_{ix} = -\frac{4}{3} \frac{\hbar \omega_0}{a B_0}}$$

$$H_y = \chi_{iy} B_y \Rightarrow \chi_{iy} = -\frac{4}{3} \frac{\hbar \omega_0}{a B_0}$$

$$H_z = \chi_{iz} B_z \Rightarrow \chi_{iz} = 0$$

$$\chi = \begin{pmatrix} -\frac{4}{3} \frac{\hbar \omega_0}{a B_0} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{4}{3} \frac{\hbar \omega_0}{a B_0} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

81 $W_{if} = A \cdot \vec{I} \cdot \vec{S}$ $I: \text{spin } 1/2$ $S: \text{spin } 1/2$

Desdoblamiento de $1s$

$H_0 = H_0 + W$ Base antigua: $|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$ $|\frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle$ $|- \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$ $|- \frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle$

$(\vec{I} + \vec{S})^2 = I^2 + S^2 + 2 \vec{I} \cdot \vec{S}$ $\vec{I} \cdot \vec{S} = J^2 - I^2 - S^2$

$W = A \cdot (J^2 - I^2 - S^2)$

La nueva base sea $|JM\rangle = \{|11\rangle, |10\rangle, |1, -1\rangle, |00\rangle\}$

$j_{max} = 1$ $j_{min} = 0$ $\Rightarrow J^2 |JM\rangle = \hbar^2 J(J+1) |JM\rangle$

$W_0 |JM\rangle = (A \hbar^2 J(J+1) - \hbar^2 S_1(S_1+1) - \hbar^2 S_2(S_2+1)) |JM\rangle$

$W_0 |11\rangle = \frac{1}{4} \hbar^2 A$

$W_0 |00\rangle = -\frac{3}{4} A \hbar^2$

$W = \frac{\hbar^2 A}{4} \begin{pmatrix} |11\rangle & |10\rangle & |1,-1\rangle & |00\rangle \\ \hline 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 \end{pmatrix}$

Como queremos conocer el estado fundamental, habrá que obtener los valores propios de la matriz

El desdoblamiento en energía viene dado por $1/4 A \hbar^2$ $g=3$
 $-3/4 A \hbar^2$ $g=1$

otro método:

En esta base: $W = \frac{A \cdot \hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

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

Luego los autovalores y autovectores de la matriz son:

$\frac{A \hbar^2}{4}$ $|1+\rangle$ $|1-\rangle$ $\frac{1}{\sqrt{2}} [|1+\rangle + |1-\rangle]$

$-\frac{3A \hbar^2}{4}$ $\frac{1}{\sqrt{2}} [|1+\rangle - |1-\rangle]$

a) $E_n = \hbar\omega(n + 3/2)$

$V(r) = \frac{1}{2} m\omega^2 r^2$

$H_{so} = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{\omega^2}{2mc^2} \vec{L} \cdot \vec{S}$

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

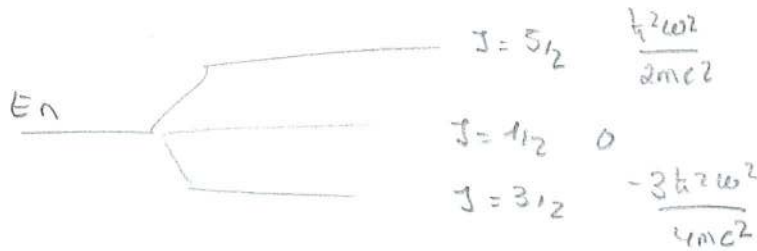
$n=2 \rightarrow l=0, 2 ; s=1/2$

$l=0 \quad J=1/2 ; l=2 \quad J=3/2, 5/2$

$l=0 \rightarrow \frac{1}{2} [\frac{1}{2} (\frac{1}{2} + 1) - 0 - \frac{1}{2} (\frac{1}{2} + 1)] \hbar^2 = 0$

$l=2 \rightarrow \frac{1}{2} [\frac{3}{2} (\frac{3}{2} + 1) - 2(2+1) - \frac{1}{2} (\frac{1}{2} + 1)] \hbar^2 = -3/2 \hbar^2$

$\frac{1}{2} [\frac{5}{2} (\frac{5}{2} + 1) - 2(2+1) - \frac{1}{2} (\frac{1}{2} + 1)] \hbar^2 = \hbar^2$



b) $|2 \ 2 \ 1 \ \frac{1}{2} \ +\rangle \equiv |2 \ 2 \ 1 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}\rangle \equiv |1 \ \frac{1}{2}\rangle$
 $n \quad l \quad m_l \quad m_s$ $m_l \quad m_s$

$|1 \ \frac{1}{2}\rangle = \frac{2}{\sqrt{5}} | \frac{5}{2} \ \frac{3}{2} \rangle - \frac{1}{\sqrt{5}} | \frac{3}{2} \ \frac{3}{2} \rangle$

Puede medir: $E_2 + \frac{\hbar^2\omega^2}{2mc^2} \rightarrow P = 4/5$

$E_2 - \frac{3\hbar^2\omega^2}{4mc^2} \rightarrow P = 1/5$

11) Met. variacional

$$\phi(x) = (a^2 - x^2)(1 + cx^2) \quad \text{Para } n = 1, 3$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

$$\langle H \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\int_{-a}^a (a^2 - x^2)(1 + cx^2) \frac{d^2}{dx^2} (a^2 - x^2)(1 + cx^2) dx}{\int_{-a}^a (a^2 - x^2)(1 + cx^2)^2 dx}$$

$$\langle H \rangle = \frac{3\hbar^2}{4ma^2} \frac{11a^4c^2 + 14a^2c + 35}{a^4c^2 + 6a^2c + 21}$$

$$\frac{d\langle H \rangle}{dc} = 0 \quad \begin{cases} \rightarrow c_1 = -0.22075 \cdot 1/a^2 \\ \downarrow c_2 = -2.3177 \cdot 1/a^2 \end{cases}$$

$$\langle H \rangle(c_1) = E(c_1) = 1.2337187 \hbar^2 / ma^2$$

$$\langle H \rangle(c_2) = E(c_2) = 12.76628 \hbar^2 / ma^2$$

Si hubiésemos realizado el procedimiento para la función

Ejemplo:

$$\phi'(x) = (a^2 - x^2)(1 + cx^3) \quad \text{Para } n = 2, 4$$

$$c_1 = -0.516975 \cdot 1/a^2 \quad E(c_1) = 4.9376941 \hbar^2 / ma^2$$

$$c_2 = -3.24574 \cdot 1/a^2 \quad E(c_2) = 25.6623059 \hbar^2 / ma^2$$

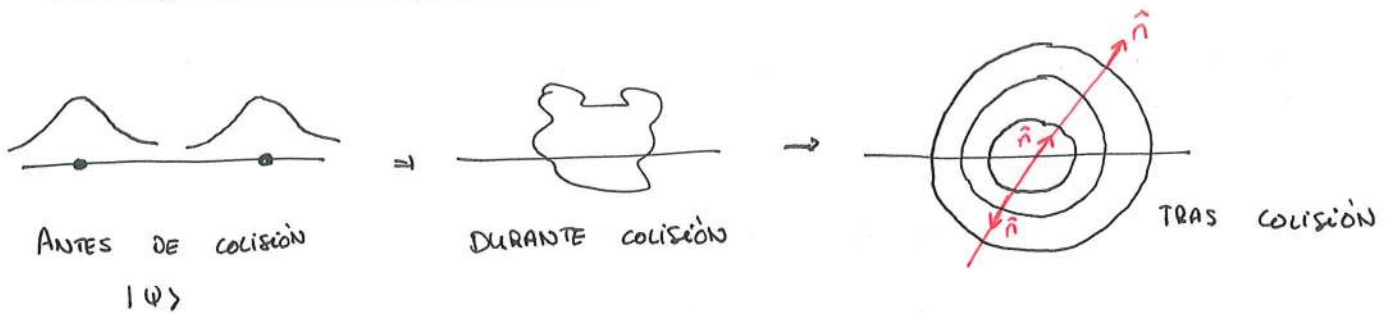
Los resultados exactos son:

n	E
1	1.2337055 \hbar^2 / ma^2
2	4.934602 \hbar^2 / ma^2
3	11.103304 \hbar^2 / ma^2
4	19.73720 \hbar^2 / ma^2

TEMA 3 : PARTÍCULAS IDÉNTICAS.

Igual carga, igual masa, igual espín. Desde este punto de vista todos los e^+ , e^- , todos los protones... son idénticos

Scattering de 2 partículas idénticas



Sabemos que si un e^- va en una dirección, el otro irá en sentido contrario. (conservación de \vec{p})

¿Prob de encontrar partícula en dirección \hat{n} ?

$$P = |\langle \psi | \psi \rangle|^2 \quad |\psi_1\rangle = |1: \hat{n}, 2: -\hat{n}\rangle \quad |\psi_2\rangle = |1: -\hat{n}, 2: \hat{n}\rangle$$



No sabemos calcular P

¿ $P = |\langle \psi_1 | \psi \rangle|^2$ o $P = |\langle \psi_2 | \psi \rangle|^2$ o $P = |\langle \psi_1 | \psi \rangle|^2 + |\langle \psi_2 | \psi \rangle|^2 \dots$?

Consideramos

$$|1+\rangle, |1-\rangle, |2+\rangle, |2-\rangle$$

$$|\psi\rangle = \alpha |1+\rangle + \beta |1-\rangle$$

$$|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$$

Medimos S_x , ¿ $P(S_x = +)$?

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [|1+\rangle + |1-\rangle] \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} [|1+\rangle + |1-\rangle] = \frac{1}{2} [|1++\rangle + |1+-\rangle + |1-+\rangle + |1--\rangle]$$

$$P = \left| \frac{1}{2} [\langle 1++ | + \langle 1+- | + \langle 1-+ | + \langle 1-- |] \cdot [\alpha |1+\rangle + \beta |1-\rangle] \right|^2 = \left| \frac{1}{2} (\alpha + \beta) \right|^2$$

DEGENERACIÓN DE INTERCAMBIO: Hay distintos maneras de definir el estado cuántico. Pero P no está definida porque depende de α y β y estos en principio son arbitrarios.

Solución: Suponemos $\{|\varphi_n\rangle\}$ base ortonormal y 2 partículas idénticas.

$|\varphi_1\rangle = |\varphi_n\rangle \otimes |\varphi_m\rangle$ No puede representar un estado cuántico real, porque

si tomamos $|\varphi_2\rangle = |\varphi_m\rangle \otimes |\varphi_n\rangle$, como las partículas

son idénticas: $|\varphi_1\rangle = |\varphi_2\rangle$

→ ESTO NO SE CUMPLE ←

De hecho, no solo $|\varphi_1\rangle \neq |\varphi_2\rangle$ si no que además $\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = [\langle \varphi_n | \otimes \langle \varphi_m |]$

$[\langle \varphi_m \rangle \otimes \langle \varphi_n \rangle] = \langle \varphi_n | \varphi_m \rangle \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \delta_{nm} \delta_{mn} \Rightarrow$ SON ORTONORMALES

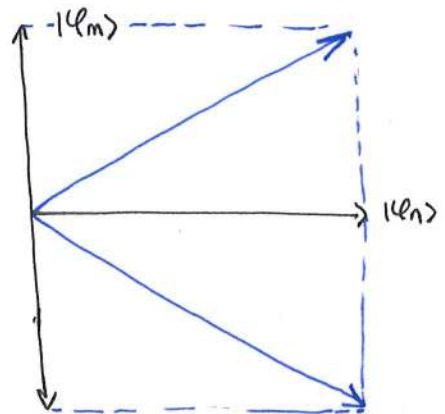
Tomamos entonces un estado cuántico simétrico:

$$|\varphi^S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\varphi_n\rangle \otimes |\varphi_m\rangle + |\varphi_m\rangle \otimes |\varphi_n\rangle]$$

$|\varphi^S\rangle$ sí puede representar un estado cuántico, ya que no cambia al intercambiar 1 y 2.

El antisimétrico:

$$|\varphi^A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\varphi_n\rangle \otimes |\varphi_m\rangle - |\varphi_m\rangle \otimes |\varphi_n\rangle]$$



PROBLEMA: P no SUPERPOSICIÓN

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [|\varphi^S\rangle + |\varphi^A\rangle] = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\varphi_n\rangle \otimes |\varphi_m\rangle + |\varphi_m\rangle \otimes |\varphi_n\rangle + |\varphi_n\rangle \otimes |\varphi_m\rangle - |\varphi_m\rangle \otimes |\varphi_n\rangle] =$$

$= |\varphi_n\rangle \otimes |\varphi_m\rangle \Rightarrow$ no tiene sentido físico

TODOS LOS KETS DEBEN SER SIMÉTRICOS O ANTISIMÉTRICOS

POSTULADO:

- Si $|\psi\rangle \equiv |\psi^S\rangle \rightarrow$ BOSONES (espín entero)
- Si $|\psi\rangle \equiv |\psi^A\rangle \rightarrow$ FERMIONES (espín semientero)

PRIN. DE EXCLUSIÓN DE PAULI

Si $n=m \Rightarrow |\psi^A\rangle = 0 \Rightarrow$ NO PUEDE HABER 2 FERMIONES EN EL MISMO ESTADO CUÁNTICO.

¿Cómo es el estado cuántico de un átomo de He?

$|\psi\rangle \rightarrow$ al intercambiar e^- , p^+ o n $|\psi\rangle$ tiene que cambiar de signo

• Si el # de cambios es PAR \Rightarrow El sistema total es un BOSÓN. (# par de fermiones)

• Si hay un # IMPAR de fermiones \Rightarrow El sistema es un FERMIÓN.

Cuando un sistema contiene partículas idénticas solo algunos kets del espacio de estados pueden describir el estado cuántico del sistema. Estos kets son simétricos o antisimétricos ante el intercambio de partículas.

$|1: \psi_1, 2: \psi_2, \dots, i: \psi_i, j: \psi_j, \dots, N: \psi_N\rangle \equiv |i: \psi_i, j: \psi_j\rangle$ (en principio no tiene sentido físico, ya que no es simétrico ni antisimétrico)

Defino el operador:

$P_{ij} |i: \psi_i, j: \psi_j\rangle = |i: \psi_j, j: \psi_i\rangle$ ES HERMÍTICO: $P_{ij} = P_{ji}^* \rightarrow P_{ij} = P_{ij}^+$

$$* \langle i: \psi_i', j: \psi_j' | P_{ij} |i: \psi_i, j: \psi_j\rangle = \langle i: \psi_i', j: \psi_j' | i: \psi_j, j: \psi_i\rangle = \delta_{\psi_i' \psi_j} \delta_{\psi_j' \psi_i}$$

$$\langle \psi | A | \psi \rangle = \langle \psi | A^+ | \psi \rangle^*$$

$$* \langle i: \psi_i', j: \psi_j' | P_{ij}^+ |i: \psi_i, j: \psi_j\rangle = \langle i: \psi_i, j: \psi_j | P_{ij} |i: \psi_i', j: \psi_j'\rangle = \langle i: \psi_i, j: \psi_j | i: \psi_j', j: \psi_i'\rangle = \delta_{\psi_i \psi_j'} \delta_{\psi_j \psi_i'}$$

$$\boxed{P_{ij} = P_{ij}^+}$$

$$P_{ij} |\alpha\rangle = \lambda |\alpha\rangle \text{ tal que } \lambda \in \mathbb{R}$$

$$(P_{ij})^2 = I \Rightarrow P_{ij} P_{ij} |\alpha\rangle = \lambda^2 |\alpha\rangle = |\alpha\rangle \Rightarrow \lambda^2 = 1 \rightarrow \lambda = \pm 1$$

Los autovectores de P_{ij} con $\lambda = 1$ se llaman simétricos.

Los autovectores de P_{ij} con $\lambda = -1$ se llaman antisimétricos.

Vamos a analizar:

$$\forall |\psi\rangle = E |\psi\rangle$$

$|\psi\rangle$ sabemos que tiene que ser simétrico o antisimétrico.

$$H |i: \psi_i, j: \psi_j\rangle = E |i: \psi_i, j: \psi_j\rangle \quad \text{Intercambiamos part}$$

$$H |i: \psi_j, j: \psi_i\rangle = E |i: \psi_j, j: \psi_i\rangle$$

$$H P_{ij} |i: \psi_i, j: \psi_j\rangle = E |i: \psi_j, j: \psi_i\rangle$$

$$\rightarrow P_{ij} H |i: \psi_i, j: \psi_j\rangle = E |i: \psi_j, j: \psi_i\rangle$$

$$[H, P_{ij}] = 0 \rightarrow H \text{ conmuta con el operador permutación.}$$

Este tipo de operadores se denominan físicos, y son los únicos que tienen sentido cuando tratamos con partículas idénticas.

Ej.: $\vec{R} = \vec{R}_2 - \vec{R}_1$ NO ES OP FÍSICO (no puedo identificar las partículas

pq. son idénticas)

Entonces, sea G un observable físico:

$$[G, P_{ij}] = 0$$

Supongamos sist. con dos PT (part. idem). Tenemos el operador

$$S = \frac{1}{2} [1 + P_{12}] \quad \text{y un ket } |\chi\rangle$$

$$|\psi\rangle = S |\chi\rangle \rightarrow P_{12} |\psi\rangle = P_{12} S |\chi\rangle = \frac{P_{12}}{2} (1 + P_{12}) |\chi\rangle =$$

$$= \frac{1}{2} (P_{12} + 1) |\chi\rangle = \frac{1}{2} (1 + P_{12}) |\chi\rangle = S |\chi\rangle = |\psi\rangle$$

$$\boxed{S = \frac{1}{2} [1 + P_{12}] \quad \text{ES EL OP. SIMETRIZADOR}}$$

$$A = \frac{1}{2} [1 - P_{12}]$$

$$P_{12} |\psi\rangle = P_{12} A |\chi\rangle = \frac{P_{12}}{2} (1 - P_{12}) |\chi\rangle = \frac{1}{2} [P_{12} - 1] |\chi\rangle =$$

$$= -\frac{1}{2} [1 - P_{12}] |\chi\rangle = -A |\chi\rangle = -|\psi\rangle$$

$$A = \frac{1}{2} [1 - P_{12}] \quad \text{OP. ANTISIMETRIZADOR}$$

Ej.: $1: \psi_1, 2: \psi_2$

$$S |1: \psi_1, 2: \psi_2\rangle = \frac{1}{2} [1 + P_{12}] |1: \psi_1, 2: \psi_2\rangle = \frac{1}{2} [|1: \psi_1, 2: \psi_2\rangle + |1: \psi_2, 2: \psi_1\rangle] \Rightarrow$$

\Rightarrow Ahora hay que normalizar.

Supongamos ahora que $H|\chi\rangle = E|\chi\rangle$:

$$SH|\chi\rangle = ES|\chi\rangle$$

$$\text{Si } [H, P_{12}] = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} [H, S] = 0 \\ [H, A] = 0 \end{array} \right.$$

$$H S |\chi\rangle = E S |\chi\rangle$$

Si simétrico o antisim. un autovector de H tengo otro autovec. de

H con el mismo autoval.

Ej.: $1+ \rightarrow$

$$A |1+ \rightarrow\rangle = \frac{1}{2} [|1+ \rightarrow\rangle - |1- \rightarrow\rangle]$$

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1+ \rightarrow\rangle - |1- \rightarrow\rangle]$$

$|\psi\rangle$ es un ket simetrizado: $P_{12} |\psi\rangle = \lambda |\psi\rangle$

$G|\psi\rangle = |\psi'\rangle$ está simetrizado? $G \rightarrow$ operador físico

$$P_{12} |\psi'\rangle = P_{12} G |\psi\rangle = G P_{12} |\psi\rangle = G \lambda |\psi\rangle = \lambda G |\psi\rangle = \lambda |\psi'\rangle$$

Si $|\psi\rangle$ está sim. $G|\psi\rangle$ también

¿Cómo construimos estados sim. cuando tenemos más de 2 part?

DETERMINANTE DE SLATER.

$$|\Psi^A\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |1: \psi_1\rangle & |1: \psi_2\rangle & \dots & |1: \psi_N\rangle \\ |2: \psi_1\rangle & |2: \psi_2\rangle & \dots & |2: \psi_N\rangle \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ |N: \psi_1\rangle & |N: \psi_2\rangle & \dots & |N: \psi_N\rangle \end{vmatrix}$$

Ej: 3 partículas

$$|\Psi^A\rangle = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} |1: \psi_1\rangle & |2: \psi_2\rangle & |1: \psi_3\rangle \\ |2: \psi_1\rangle & |2: \psi_2\rangle & |2: \psi_3\rangle \\ |3: \psi_1\rangle & |3: \psi_2\rangle & |3: \psi_3\rangle \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{3!}} [|1: \psi_1\rangle \otimes |2: \psi_2\rangle \otimes |3: \psi_3\rangle$$

$$+ |2: \psi_1\rangle \otimes |3: \psi_2\rangle \otimes |1: \psi_3\rangle + |1: \psi_2\rangle \otimes |2: \psi_3\rangle \otimes |3: \psi_1\rangle - |1: \psi_3\rangle \otimes |2: \psi_2\rangle \otimes |3: \psi_1\rangle - \\ - |2: \psi_3\rangle \otimes |3: \psi_2\rangle \otimes |1: \psi_1\rangle - |1: \psi_2\rangle \otimes |2: \psi_1\rangle \otimes |3: \psi_3\rangle]$$

$|\Psi^S\rangle \Rightarrow$ las diagonales que restan en el det se suman.

¿Por qué se le pone $\frac{1}{2}$ a S y a A?

$$S^2 = \frac{1}{4} [(1 + P_{12})(1 + P_{12})] = \frac{1}{4} [1 + P_{12} + P_{12} + 1] = \frac{1}{2} [1 + P_{12}] = S$$

$$A^2 = \dots \dots \dots = A$$

Se pone $\frac{1}{2}$ para que S y A sean proyectores.

EJEMPLO

Pozo ω : $E_n = n^2 E_0$

Ponemos dos part. distintos de $s = 1/2$ en el nivel $n=1$

El estado cuántico será: $\psi(x) \otimes |x\rangle = \psi(x) |+\rangle$ (para cada una)

Las part. no interactúan: $E = 2E_0$ energía del fundamental

La degeneración de este nivel es $4 \rightarrow g = 4$

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1: \psi_0+\rangle ; |2: \psi_0-\rangle - |1: \psi_0-\rangle ; |2: \psi_0+\rangle]$$

• Una partícula en $n=1$ y otra en $n=2$

$$E = E_0 + 4E_0 = 5E_0$$

$$g = 4$$

$$\text{Estado cuántico: } \frac{1}{\sqrt{2}} [1: \psi_{0+}; 2: \psi_{1+} - 1: \psi_{1+}; 2: \psi_{0+}]$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [1: \psi_{0-}; 2: \psi_{1+} - 1: \psi_{1+}; 2: \psi_{0-}]$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [1: \psi_{0+}; 2: \psi_{1-} - 1: \psi_{1-}; 2: \psi_{0+}]$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [1: \psi_{0-}; 2: \psi_{1-} - 1: \psi_{1-}; 2: \psi_{0-}]$$

→ 4 posibles

Propuesta: Dos part. idem de $S=1$ en el fundamental: $E = 2E_0$

Degeneración: $\psi_0(x) \otimes | \uparrow \downarrow \rangle$
 ↑
 parte de espín



↑↑ → $|\psi_{0\uparrow}, \psi_{0\uparrow}\rangle$ simétrico

↓↓ → $|\psi_{0\downarrow}, \psi_{0\downarrow}\rangle$ simétrico

00 → $|\psi_{00}, \psi_{00}\rangle$ Simétrico

$$\uparrow\downarrow \Rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [|\psi_{0\uparrow}, \psi_{0\downarrow}\rangle + |\psi_{0\downarrow}, \psi_{0\uparrow}\rangle]$$

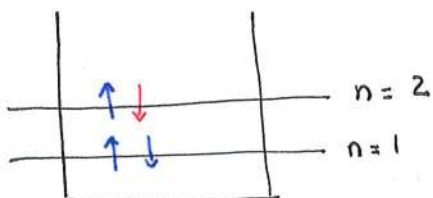
$$\uparrow 0 \Rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [|\psi_{0\uparrow}, \psi_{00}\rangle + |\psi_{00}, \psi_{0\uparrow}\rangle]$$

$$\downarrow 0 \Rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [|\psi_{0\downarrow}, \psi_{00}\rangle + |\psi_{00}, \psi_{0\downarrow}\rangle]$$

Energía para todos ellos: $2E_0$

Propuesta: 3 fermiones en estado fund. ¿E y g(E)? Pozo 1D

$$\psi_0(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} | \uparrow \downarrow \rangle$$



En el fund. hay dos estados cuánticos

$$g = 3 \left\{ \begin{array}{l} n=1: \uparrow\downarrow \quad n=2: \uparrow \\ n=1: \uparrow\downarrow \quad n=2: \downarrow \end{array} \right.$$

Cada estado cuántico es un determinante de Slater 3x3

$$\boxed{E = 2E_0 + 4E_0 = 6E_0}$$

MEDIDAS

Dos estados cuánticos de partículas idénticas:

$$|\varphi\rangle \quad |\chi\rangle$$

$\varepsilon = 1$ para bosones

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\varphi, \chi\rangle + \varepsilon |\chi, \varphi\rangle]$$

$\varepsilon = -1$ para fermiones.

Medimos el observable \hat{B} con autovalores b_i

$$\hat{B}|u_i\rangle = b_i|u_i\rangle$$

¿Cuál es la probabilidad de medir b_n para una part. y b_p para otra?

$$|\varphi_{n,p}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|u_n, u_p\rangle + \varepsilon |u_p, u_n\rangle]$$

$$\begin{aligned} P &= |\langle \varphi_{n,p} | \Psi \rangle|^2 = \left| \frac{1}{2} [\langle u_n, u_p | + \varepsilon \langle u_p, u_n |] [|\varphi, \chi\rangle + \varepsilon |\chi, \varphi\rangle] \right|^2 \\ &= \left| \frac{1}{2} [\langle u_n, u_p | \varphi, \chi \rangle + \varepsilon \langle u_n, u_p | \chi, \varphi \rangle + \varepsilon \langle u_p, u_n | \varphi, \chi \rangle + \langle u_p, u_n | \chi, \varphi \rangle] \right|^2 \\ &= \left| \frac{1}{2} [\underbrace{\langle u_n | \varphi \rangle \langle u_p | \chi \rangle}_{\text{término directo}} + \underbrace{\varepsilon \langle u_n | \chi \rangle \langle u_p | \varphi \rangle}_{\text{término de intercambio}} + \varepsilon \langle u_p | \varphi \rangle \langle u_n | \chi \rangle + \langle u_p | \chi \rangle \langle u_n | \varphi \rangle] \right|^2 \end{aligned}$$

$$P = \left| \langle u_n | \varphi \rangle \langle u_p | \chi \rangle + \varepsilon \langle u_n | \chi \rangle \langle u_p | \varphi \rangle \right|^2$$

↑
término directo

↑
término de intercambio.

SCATTERING

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\varphi(t)\rangle = \mathcal{H}(t) |\varphi(t)\rangle$$

$$|\varphi_0\rangle = \lambda_1 |\varphi_1\rangle + \lambda_2 |\varphi_2\rangle$$

$$|\varphi(t)\rangle = \lambda_1 |\varphi_1(t)\rangle + \lambda_2 |\varphi_2(t)\rangle$$

$$|\varphi(t)\rangle = U(t) |\varphi_0\rangle$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} U(t) \cdot |\varphi_0\rangle = \mathcal{H}(t) U(t) |\varphi_0\rangle$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} U(t) = \mathcal{H}(t) \cdot U(t) \rightarrow U(t) = F[\mathcal{H}(t)]$$

$$U(t=0) = I$$

Como $[H, P_{12}] = 0$ y $U \equiv F[H(t)]$

$$\boxed{[U(t), P_{12}] = 0} \quad U(t) \rightarrow \text{operador evolución.}$$

¿Para qué defino U ?

El estado cuántico tras el choque de partículas es:

$$|\psi\rangle = U(t) \cdot |\psi_{\text{inicial}}\rangle$$

$U(t)$ nos sirve para calcular probabilidades.

$$|\psi\rangle = U(t) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|\hat{x}, -\hat{x}\rangle + \epsilon |\hat{-x}, \hat{x}\rangle \right] \quad \left. \vphantom{|\psi\rangle} \right\} P = |\langle \psi_{\hat{n}} | \psi \rangle|^2$$

↑
una de las, la otra 129

$$|\psi_{\hat{n}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|\hat{n}, -\hat{n}\rangle + \epsilon |\hat{-n}, \hat{n}\rangle \right]$$

$$P = \frac{1}{4} \left| \langle \hat{n}, -\hat{n} | U | \hat{x}, -\hat{x} \rangle + \epsilon \langle \hat{n}, -\hat{n} | U | \hat{-x}, \hat{x} \rangle + \epsilon \langle \hat{-n}, \hat{n} | U | \hat{x}, -\hat{x} \rangle + \langle \hat{-n}, \hat{n} | U | \hat{-x}, \hat{x} \rangle \right|^2 = P_{12} | \hat{x}, -\hat{x} \rangle$$

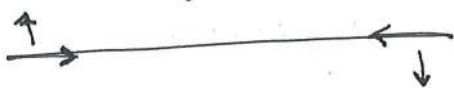
↑
 $P_{12} | \hat{x}, -\hat{x} \rangle$

$$= \frac{1}{4} \left| \langle \hat{n}, -\hat{n} | U | \hat{x}, -\hat{x} \rangle + \epsilon \langle \hat{n}, -\hat{n} | P_{12} U | \hat{-x}, \hat{x} \rangle + \epsilon \langle \hat{-n}, \hat{n} | U | \hat{x}, -\hat{x} \rangle + \langle \hat{-n}, \hat{n} | P_{12} U | \hat{-x}, \hat{x} \rangle \right|^2 \rightarrow \text{opero } P_{12} \text{ sobre el BRA} \rightarrow$$

$$\rightarrow P = \frac{1}{4} \left| \langle \hat{n}, -\hat{n} | U | \hat{x}, -\hat{x} \rangle + \epsilon \langle \hat{-n}, \hat{n} | U | \hat{x}, -\hat{x} \rangle + \epsilon \langle \hat{-n}, \hat{n} | U | \hat{x}, -\hat{x} \rangle + \langle \hat{n}, -\hat{n} | U | \hat{x}, -\hat{x} \rangle \right|^2$$

$$\boxed{P = \left| \langle \hat{n}, -\hat{n} | U | \hat{x}, -\hat{x} \rangle + \epsilon \langle \hat{-n}, \hat{n} | U | \hat{x}, -\hat{x} \rangle \right|^2}$$

Propuesta Scattering de partículas idénticas



El Scattering no cambia el espín.

$$|\psi_1\rangle = |\hat{n}, -\hat{n}\rangle$$

$$|\psi_2\rangle = |-\hat{n}, \hat{n}\rangle$$

$$|\psi_0\rangle = |\hat{x}+, -\hat{x}-\rangle + \epsilon |\hat{x}+, \hat{x}+\rangle$$

$$|\psi\rangle = 0|\psi_0\rangle$$

$$|\psi_1\rangle = |\hat{n}+, -\hat{n}-\rangle + \epsilon |\hat{n}+, \hat{n}+\rangle$$

$$|\psi_2\rangle = |\hat{n}-, -\hat{n}+\rangle + \epsilon |\hat{n}+, \hat{n}-\rangle$$

$$P_1 = |\langle \psi_1 | \psi \rangle|^2$$

$$P_2 = |\langle \psi_2 | \psi \rangle|^2$$

$$P = |\langle \hat{n}, -\hat{n} | 0 | \hat{x}, -\hat{x} \rangle|^2 + |\langle -\hat{n}, \hat{n} | 0 | \hat{x}, -\hat{x} \rangle|^2$$

¿ CUÁNDO HAY QUE SIMETRIZAR?

Hace falta simetrizar cuando la integral de solapamiento es distinta de cero:

$$\int \psi_a^*(\vec{r}) \psi_b(\vec{r}) d\vec{r} \neq 0$$

Consideremos, por ejemplo, un átomo de x en la Tierra y otro en la Luna, ambos en el estado base. Según el principio de exclusión de Pauli, dos fermiones en el mismo estado de energía deben tener espines contrarios. ¿ Debe cumplirse esto también en el caso considerado?

Es decir, ¿ necesitamos que el estado sea antisimétrico?

Podemos deducir que no si examinamos los difruncios entre utilizar la función de onda de 2 e^- totalmente desrelacionados

$$\psi_a(x_1) \cdot \psi_b(x_2)$$

o utilizar la función de onda antisimetrizada.

$$\frac{1}{N} \cdot (\psi_a(x_1) \cdot \psi_b(x_2) - \psi_a(x_2) \cdot \psi_b(x_1))$$

$\frac{1}{N}$ es el factor de normalización:

$$\frac{1}{N^2} \int dx_1 \int dx_2 |\psi_a(x_1) \psi_b(x_2) - \psi_a(x_2) \psi_b(x_1)|^2 = 1$$

$$\int dx_1 |\psi_a(x_1)|^2 = 1 \quad \int dx_2 |\psi_b(x_2)|^2 = 1$$

Esto nos lleva a que $N^2 = 2 (1 + |\int dx \psi_a^*(x) \psi_b(x)|^2) = 2(1 + |S_{ab}|^2)$

Supongamos que queremos calcular la prob de que el e^- "a" se encuentre en una región R. Para la función de onda sin correlación:

$$P(R) = \int_R dx \int_{R'} dy |\psi_a(x) \psi_b(y)|^2 = \int_R dx |\psi_a(x)|^2$$

Para la función antisimetrizada:

$$|\psi(x,y)|^2 = \frac{1}{N^2} [\psi_a^*(x) \psi_b^*(y) - \psi_b^*(x) \psi_a^*(y)] [\psi_a(x) \psi_b(y) - \psi_b(x) \psi_a(y)]$$

$$P_a(R) = \frac{1}{N^2} \int_R dx |\psi_a(x)|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dy |\psi_b(y)|^2 + \frac{1}{N^2} \int_R dy |\psi_a(y)|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi_b(x)|^2$$

$$- \frac{1}{N^2} \int_R dx \int_R dy [\psi_a^*(x) \psi_b(x) \psi_b^*(y) \psi_a(y) + \psi_b^*(x) \psi_a(x) \psi_a^*(y) \psi_b(y)] =$$

$$= \frac{2}{N^2} \int_R dx |\psi_a(x)|^2 - \frac{2}{N^2} \int_R dx \int_R dy \psi_a^*(x) \psi_b(x) \psi_b^*(y) \psi_a(y)$$

La diferencia será significativa si la integral de solapamiento $\int_R dx \psi_a^* \psi_b(x)$ en la región R para la variable x. Como las funciones de onda decaen de forma exp para los estados ligados, está claro que este término solo será importante cuando los partículas estén muy cerca, es decir, en átomos y moléculas.

DOS CLASES DE PROBLEMAS

→ Partículas independientes: consisten en contar estados

→ Partículas interactuantes: lo nuevo es calcular los doblamientos cuando aparece la interacción V' entre partículas.

PARTÍCULAS INTERACTUANTES EN 1D

Para partículas idénticas que interactúan entre sí, el hamiltoniano es:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + V(x_1) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + V(x_2) + V'(x_1 - x_2)$$

Donde $V'(x_1 - x_2)$ describe la interacción de los dos partículas.

Buscamos estados estacionarios de H . La presencia de V' hará que no puedan hallarse analíticamente, por lo que usaremos la teoría de perturbaciones

Las autofunciones del H^0 (analítico) serán:

$$H^{(0)} \varphi_{n_1, n_2}^{(0)}(x_1, x_2) = \bar{E}_{n_1, n_2}^{(0)} \varphi_{n_1, n_2}^{(0)}(x_1, x_2)$$

$$\bar{E}_{n_1, n_2}^{(0)} = E_{n_1} + E_{n_2}$$

Desafortunadamente, la función $\varphi_{n_1}^{(0)}(x_1) \varphi_{n_2}^{(0)}(x_2)$ no es finitamente admisible, ya que no es sim ni antisim. Operando sobre dicha función con el operador P_{12} obtenemos otro autovec con el mismo autoval, luego $\bar{E}_{n_1, n_2}^{(0)}$ está deg y los func propios pueden escribirse como:

$$\varphi_{n_1, n_2}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi_{n_1}^{(0)}(x_1) \varphi_{n_2}^{(0)}(x_2) + \varepsilon \cdot \varphi_{n_2}^{(0)}(x_2) \varphi_{n_1}^{(0)}(x_1) \right] \quad \varepsilon = \pm 1$$

→ Bosones: $s=0$

Supongamos que tenemos dos bosones con espines $S_1 = S_2 = 0$. Como el espín de ambas partículas es cero, tratamos a las partículas como si no lo tuvieran. Entonces, $P_{12} \psi_E = + \psi_E$, por lo que los func propios serán:

$$\psi_{n_1, n_2}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_{n_1}^{(0)}(x_1) \psi_{n_2}^{(0)}(x_2) + \psi_{n_2}^{(0)}(x_1) \psi_{n_1}^{(0)}(x_2) \right]$$

Ahora, ya podemos proceder con la teoría de perturbaciones:

1) Vamos al estado fundamental: $\psi_{11}^{(0)} = \psi_1^{(0)}(x_1) \psi_1^{(0)}(x_2)$

La energía perturbada será $E_{11} = 2E_1^{(0)} + \langle \psi_{11}^{(0)} | V'(x_1 - x_2) | \psi_{11}^{(0)} \rangle$

$$J_{11} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi_1^{(0)}(x_1)|^2 V'(x_1 - x_2) |\psi_1^{(0)}(x_2)|^2 dx_1 dx_2$$

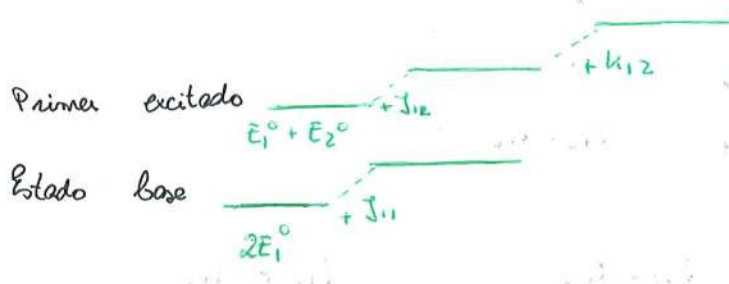
$$E_{11} = 2E_1^{(0)} + J_{11}$$

2) Vamos al primer estado excitado

$E_{12} = E_1^{(0)} + E_2^{(0)} + \langle \psi_{12}^{(0)} | V'(x_1 - x_2) | \psi_{12}^{(0)} \rangle$

$$K_{12} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^{(0)}(x_1)^* \psi_2^{(0)}(x_1) V'(x_1 - x_2) \psi_2^{(0)}(x_2)^* \psi_1^{(0)}(x_2) dx_1 dx_2$$

$$E_{12} = E_1^{(0)} + E_2^{(0)} + J_{12} + K_{12}$$



→ Fermiones de espín $\frac{1}{2}$

No podemos describir el espín. Las funciones propias se formarán aplicando el operador A a funciones del tipo:

$$\Psi_{n_1}^{\alpha_1}(x_1) \Psi_{n_2}^{\alpha_2}(x_2) \otimes |\alpha(1) \beta(2)\rangle$$

$\uparrow \quad \uparrow$
 dan cuenta del espín.

La degeneración por intercambio para cada energía será 4

Utilizaremos la notación $+,-$ para los espines, tal que una posible autofunc. puede ser:

$$A \Psi_{n_1, n_2}^{\alpha, \beta} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{n_1}^{\alpha}(x_1) \beta(1) \Psi_{n_2}^{\beta}(x_2) \alpha(2) - \Psi_{n_2}^{\alpha}(x_1) \beta(1) \Psi_{n_1}^{\beta}(x_2) \alpha(2)]$$

Procedemos entonces con la teoría de perturbaciones: (E_n^0 no es deg) caso de 1 part

1) Vamos al estado fundamental

$$\langle \Psi_{11}^{\alpha, \beta} | V' | \Psi_{11}^{\alpha, \beta} \rangle = J_{11}$$

$$E_{11} = 2E_1^0 + J_{11} \rightarrow \text{Igual que en el caso bosónico}$$

2) Vamos al primer excitado $n_1 = 1; n_2 = 2$

Debemos escribir la matriz $V'(x_1 - x_2)$ en la base

$$\{ |\Psi_{12}^{++}\rangle, |\Psi_{12}^{+-}\rangle, |\Psi_{12}^{-+}\rangle, |\Psi_{12}^{--}\rangle \}$$

$$V' = \begin{pmatrix} J_{12} - K_{12} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & J_{12} & -K_{12} & 0 \\ 0 & -K_{12} & J_{12} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & J_{12} - K_{12} \end{pmatrix}$$

Autoval: $J_{12} - K_{12} \quad J_{12} - K_{12} \quad J_{12} - K_{12} \quad J_{12} + K_{12}$

Autovec: $\Psi_{12}^{++} \quad \Psi_{12}^{--} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{12}^{+-} + \Psi_{12}^{-+}] \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{12}^{+-} - \Psi_{12}^{-+}]$

Tenemos en cuenta que $+\rightarrow \alpha(i)$ y $-\rightarrow \beta(i)$

Entonces:

$$\alpha(1)\alpha(2) = |++\rangle \rightarrow \chi_{11}$$

χ_{10} se sacan a partir de los coef. de Clebsch-Gordan.

$$\beta(1)\beta(2) = |--\rangle \rightarrow \chi_{1,-1}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] = \frac{1}{\sqrt{2}} [|+-\rangle + |-+\rangle] \rightarrow \chi_{10}$$

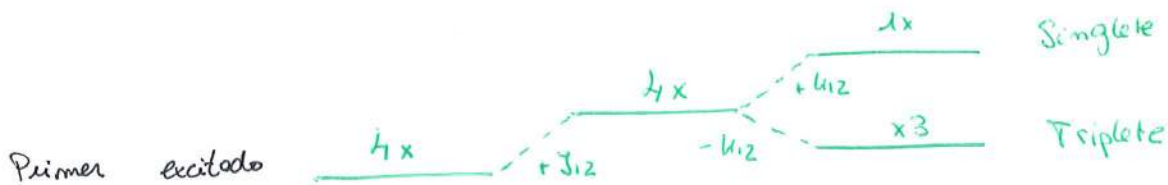
$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] = \frac{1}{\sqrt{2}} [|+-\rangle - |-+\rangle] \rightarrow \chi_{00}$$

Estos son los autoestados $|S M_S\rangle$ de S^2 y S_z con $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$

$$\Psi_{12, 00} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) + \psi_2(x_1)\psi_1(x_2)] \chi_{00} \rightarrow \text{SINGLETE}$$

$$\Psi_{12, 1M_S} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) - \psi_2(x_1)\psi_1(x_2)] \chi_{1M_S}$$

$$M_S = -1, 0, 1$$



Decimos entonces que la perturbación $V'(x_1-x_2)$ acopla los espines para dar lugar a un espín total $S = S_1 + S_2$, de modo que los estados corregidos a orden cero son autoestados de S^2 y de S_z con números cuánticos $S=0$ (singlete) y $S=1$ (triplete)

Aunque el hamiltoniano no depende del espín, éste juega un papel esencial en el desdoblamiento de los niveles. ¿Cuál es el origen del desdoblamiento? Para los estados triplete las funciones espaciales son antisimétricas. Esto significa que si $x_1 \approx x_2$ estas son prácticamente nulas, con lo que es poco probable encontrar a las partículas cerca unas de otras.

En el singlete, como la func. es simétrica, la prob. es máx. cuando $x_1 = x_2 \rightarrow$ mayor repulsión y mayor energía.

De esta manera, la perturbación V' rompe la deg. del primer estado excitado. Dos funciones idénticas con espín 11 se repelen y H se atraen. Las partículas actúan como si estuvieran sometidas a una fuerza cuyo signo depende de la orientación relativa de sus espines. Es la denominada "fuerza de intercambio" que no tiene análogo clásico.

- 1.- En un pozo infinito tridimensional de anchura L en cada una de sus dimensiones se encuentran 8 electrones.
- Calcular la energía fundamental del sistema y su degeneración.
 - Calcular la energía del primer estado excitado y su degeneración.
- 2.- Considérese un sistema de $2n$ fermiones idénticos de espín $1/2$ sometidos a un potencial de oscilador armónico unidimensional. Encontrar las energías y grados de degeneración del estado fundamental y del primer estado excitado.
- 3.- Considerar un sistema de 3 partículas no interactuantes que se mueven en un potencial $V = \frac{1}{2}m\omega^2(x^2 + y^2)$. Dar las energías y grados de degeneración para los niveles fundamental y primer excitado, en los siguientes casos: a) Partículas distinguibles. b) Bosones indistinguibles de espín 0. c) Fermiones indistinguibles de espín $1/2$.
- 4.- Considérense dos partículas distinguibles de espín 1, ambas con función de onda $\psi(\mathbf{r})$, pudiendo su estado cuántico expresarse como $\psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2)|\chi\rangle$, siendo $|\chi\rangle$ el estado de espín total de las dos partículas. Expresar los diferentes estados cuánticos de las dos partículas. Repetir para el caso de partículas idénticas.
- 5.- Dos bosones idénticos de espín cero no interactuantes se encuentran en un pozo de potencial infinito unidimensional que se extiende entre $x = 0$ y $x = D$. En un instante dado $|\chi\rangle = |\varphi_1\rangle + i\sqrt{3}|\varphi_2\rangle$ es el estado cuántico de una de las partículas y $|\omega\rangle = \frac{\sqrt{3}}{4}|\varphi_1\rangle - \frac{i}{4}|\varphi_2\rangle$ el de la otra, donde $|\varphi_1\rangle$ y $|\varphi_2\rangle$ son los autoestados correspondientes al nivel fundamental E_1 y primer excitado E_2 de una partícula en el pozo de potencial.
- Verificar que $|\chi\rangle$ y $|\omega\rangle$ son ortogonales y escribir el estado cuántico normalizado de las dos partículas.
 - En ese instante se mide la energía. Calcular la probabilidad de medir una energía $E = E_1 + E_2$, es decir, E_1 para una partícula y E_2 para la otra. ¿Cuál es el estado cuántico de las dos partículas después de la medida?
 - Supongamos que después de la medida las partículas interactúan entre sí mediante un potencial del tipo $V' = w_0\delta(x_1 - x_2)$, donde w_0 es una constante real. Calcular, en primer orden de aproximación, la corrección a la energía E del sistema.
- 6.- Considerar dos fermiones idénticos de espín $1/2$ en un pozo infinito de potencial unidimensional de anchura L y centrado en $x = 0$. Supóngase que las partículas no interactúan entre sí.

- Dar los valores de las energías y los grados de degeneración para el nivel fundamental y para el primer nivel excitado.
- Escribir los estados estacionarios de los dos fermiones para el nivel fundamental y para el primer nivel excitado expresando el estado cuántico de cada partícula en la forma $\varphi_n(x_{1,2})|\pm\rangle$.
- Si ahora las partículas interactúan mediante el potencial $V(x_1, x_2) = C(x_1 - x_2)^2$, considerando a $V(x_1, x_2)$ como una perturbación, calcular la corrección a la energía del primer nivel excitado.
- Ordenar los niveles resultantes de acuerdo a su energía indicando también su degeneración.
- Escribir los estados cuánticos que corresponden a cada nivel resultante de la perturbación (expresando el estado cuántico de cada partícula en la forma $\varphi_n(x_{1,2})|\pm\rangle$).
- ¿Por qué los niveles quedan ordenados de esa manera?

7.- *Niveles de energía del Helio*: El problema de dos partículas idénticas interactuantes en una dimensión se extiende directamente a tres dimensiones. Así, por ejemplo, $\psi_{n_1}^{(0)}(x_1)$ podría pasar a ser $\varphi_{3p}(r_1)$ en el caso de un electrón en un átomo hidrogenoide. Aplicaremos esto al cálculo de la energía del nivel fundamental del átomo de Helio:

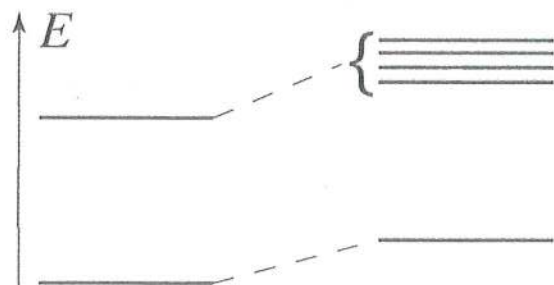
En el siguiente diagrama se representan, a la izquierda, los niveles de energía, fundamental y primer excitado, del átomo de Helio cuando no se tiene en cuenta la repulsión entre los electrones. Las energías de estos niveles son -108.8 eV y -68 eV.

¿Cuál es la degeneración de cada uno de estos dos niveles?

Por otro lado, a la derecha se representan los niveles de energía observados experimentalmente. Puede verse que el nivel fundamental ha aumentado su energía (el valor es -78.62 eV), y el primer nivel excitado se ha desdoblado en cuatro niveles muy juntos. Las degeneraciones de estos cuatro niveles son 3, 1, 9 y 3.

Explicar por qué estos cuatro niveles presentan esas degeneraciones. ¿Qué cálculos deberían realizarse para obtener los valores experimentales a partir del valor aproximado (-68 eV)?

Calcular la energía del nivel fundamental mediante teoría de perturbaciones (es decir, pasando de dos partículas en una dimensión a dos partículas en tres dimensiones). Este mismo problema fue resuelto por cálculo variacional, el resultado obtenido fue -77.45 eV, y puede ser muy útil ver como se obtuvo ese valor. Comparar el resultado obtenido con el obtenido por cálculo variacional.



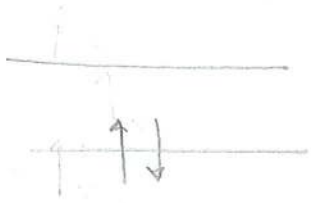
1) Pozo de anchura L . $8e^-$ ~~electrones~~

a) E del nivel fund y deg

¿ Cuántos e^- caben en el nivel fundamental?

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

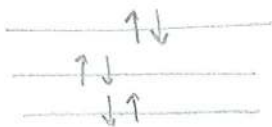
El nivel fundamental es el 111 \rightarrow solo caben $2e^-$



El segundo nivel de energía es degenerado:

- 211
- 121
- 112

Entonces, vamos a llenar estos tres niveles:



No hay ninguna forma más de ordenar a los electrones de manera que se obtenga la energía mínima, por lo que:

$$E_0 = 2 \cdot \frac{3\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} + 6 \cdot \frac{6\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} = 121 \frac{\hbar^2 \pi^2}{mL^2} \quad \checkmark$$

$$g_0 = 1 \quad \checkmark$$

Hay un único determinante de Slater 8×8 que es EL ESTADO cuántico del sistema.

b) lo mismo para el primer estado excitado.

Para el primer estado excitado lo que hay que hacer es

pasar uno de los e^- anteriores a niveles superiores. (Tomamos el e^- del nivel $211, 121$ o 112).

Entonces, ¿cuántas formas hay de subir $1 e^-$?

6 formas, y que hay $6 e^-$

El primer nivel excitado será el 221 , que está 3 veces degenerado: $221, 122, 212$



Para cada e^- hay tres posibilidades: $6 \cdot 3 = 18$

Ahora, cada uno de estos tendrá espín $+$ o $-$: $18 \cdot 2 = 36$

El primer nivel excitado tiene, entonces, las siguientes características

$$E_1 = 2 \cdot \frac{3 \hbar^2 n^2}{2mL^2} + 3 \cdot \frac{6 \hbar^2 n^2}{2mL^2} + \frac{9 \hbar^2 n^2}{2mL^2} = 22.5 \frac{\hbar^2 n^2}{mL^2} \quad \checkmark$$

$$g = 36 \quad \checkmark$$

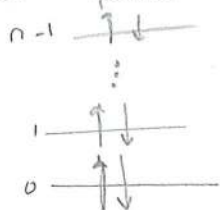
2) Sistema de $2n$ fermiones idénticos. $s = \frac{1}{2}$

$V = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$. Energías y deg del estado fundamental y

primer excitado

Energías para el potencial armónico: $E = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega$

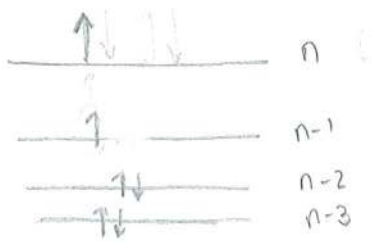
El primer nivel excitado será



↑ hasta llegar al nivel n

$$\begin{aligned} E_0 &= 2 \cdot \sum_{N=0}^{n-1} (N + \frac{1}{2}) \hbar \omega = \\ &= 2 \hbar \omega \cdot \frac{1}{2} (n+1)^2 = \hbar \omega (n+1)^2 \\ |g| &= 1 \end{aligned}$$

En el potencial armónico no ningún estado es degenerado, por lo que solo podemos seleccionar el nivel más bajo de los e^- del nivel $n-1$



Podemos elegir $2e^-$, cada uno de ellos además se puede colocar con espín $+$ o $-$: $g=4$

Para el primer estado excitado se tiene

$$E = 2 \sum_{n=0}^{n-2} (n+1/2) \hbar\omega + \hbar\omega (n-1+1/2) + \hbar\omega (n+1/2) = \hbar\omega (n-1)^2 + \hbar\omega (n-1/2) + \hbar\omega (n+1/2)$$

$$g = 4 \quad = \hbar\omega (n^2+1)$$

3) $V = \frac{1}{2} m\omega^2 (x^2 + y^2)$. Estado de E y g para fundamental y primer excitado. 3 partículas **CORREGIDO**

a) Part. dist.

b) Bosones indist $s=0$

c) Fermiones indist $s=1/2$

Los niveles de energía serán: $E = (n_x + n_y + 1) \hbar\omega$ para cada partícula

Para el estado fundamental: $n_x, n_y = 0, 0$ Hay 3 partículas

a) $E = (1\hbar\omega) \cdot 3 \rightarrow E = 3\hbar\omega \quad g = 1$

para cada partícula

b) $E = \hbar\omega \cdot 3 = 3\hbar\omega$
 $g = 1$

c) $E = 2 \cdot \hbar\omega + 2\hbar\omega = 4\hbar\omega$
 $g = 4$

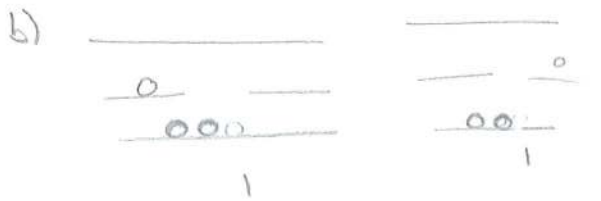
✓

Primer excitado



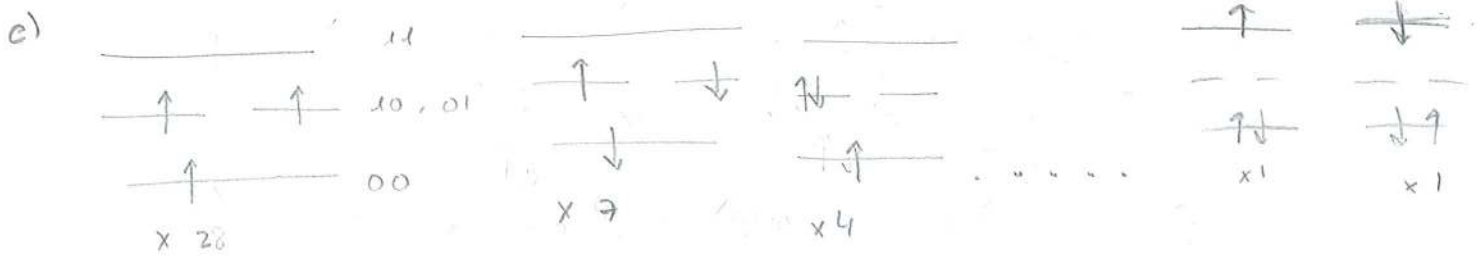
$$E = 2 \cdot \hbar\omega + 2 \cdot \hbar\omega = 4 \hbar\omega$$

$$g = 6$$



$$E = 2 \hbar\omega$$

$$g = 2$$



$$g = 18$$

$$E = 2 \hbar\omega + 3 \hbar\omega = 5 \hbar\omega$$

4) Dos part de $s=1$

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r}_1) \Psi(\vec{r}_2) | \chi \rangle$$

$$| \chi \rangle = | MS \rangle$$

$$S_{max} = S_1 + S_2 = 2$$

$$S_{min} = S_1 - S_2 = 0$$

Expresar estados cuant para dist e indist

$$S = 0, 1, 2 \rightarrow M_S = -2, -1, 0, 1, 2$$

$$M_S = 0 \rightarrow M_S = -1, 0, 1$$

DIST

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r}_1) \Psi(\vec{r}_2) | 00 \rangle \quad \Psi = \Psi(\vec{r}_1) \Psi(\vec{r}_2) | -1-1 \rangle \quad \Psi = \Psi(\vec{r}_1) \Psi(\vec{r}_2) | 0-1 \rangle$$

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r}_1) \Psi(\vec{r}_2) | 11 \rangle \quad \Psi = \Psi(\vec{r}_1) \Psi(\vec{r}_2) \begin{matrix} | -22 \rangle \\ | -1-2 \rangle \\ | 122 \rangle \\ | 102 \rangle \end{matrix} \rightarrow 9 \text{ estados}$$

INDIST

Recontamos Ψ = estados simétricos, ya que las partículas son bosones

El espín de cada una es 1. Determinante de Slater:

$$| \Psi^S \rangle = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_2) \\ \psi_2(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) + \psi_2(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_2)]$$

Tenemos que $\psi_1 = \psi_1(\vec{r})$ $\psi_2 = \psi_1(\vec{r}) \rightarrow$ funciones de onda iguales.

$$| \Psi^S \rangle = \frac{2}{\sqrt{2}} [\psi_1(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_2)] \rightarrow \text{Cambiamos partícula 1 por 2 es simétrico.}$$

6) Bosones $s=0 \rightarrow$ No interactúan - Idem

Pozo potencial entre $x=0$ y $x=D$

$$|x\rangle = |u_1\rangle + i\sqrt{3}|u_2\rangle$$

$$|w\rangle = \frac{\sqrt{3}}{4}|u_1\rangle + \frac{i}{4}|u_2\rangle$$

$|u_1\rangle$ y $|u_2\rangle$ autoest.

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mD^2} n^2 = n^2 E_0$$

$$\sqrt{1+3} = \sqrt{4} = 2$$

$$\sqrt{\frac{3}{16} + \frac{1}{16}} = \sqrt{\frac{4}{16}} = \frac{1}{2}$$

a) Verifican que $|x\rangle \perp |w\rangle$ y escribir estado

$$\langle x|w\rangle = \left[\langle u_1| - i\sqrt{3}\langle u_2| \right] \left[\frac{\sqrt{3}}{4}|u_1\rangle - \frac{i}{4}|u_2\rangle \right] = \frac{\sqrt{3}}{4}\langle u_1|u_1\rangle - \frac{i}{4}\langle u_1|u_2\rangle - \frac{i\sqrt{3}}{4}\langle u_2|u_1\rangle + \frac{3}{4}\langle u_2|u_2\rangle$$

$$= \frac{\sqrt{3}}{4} + \frac{3}{4} = 1$$

dato que los $|u_i\rangle$ son ortogonales

Como el producto escalar es nulo, los vectores son ortogonales.

Escribimos el estado cuántico: son partículas idem y bosones \rightarrow simétrico

$$|\psi\rangle = N \left[|1:x, 2:w\rangle + |1:w, 2:x\rangle \right]$$

$$|\langle \psi|\psi\rangle|^2 = \left| \langle 1:x, 2:w|1:x, 2:w\rangle + \langle 1:x, 2:w|1:w, 2:x\rangle + \langle 1:w, 2:x|1:x, 2:w\rangle + \langle 1:w, 2:x|1:w, 2:x\rangle \right|^2$$

$$= \left| 1 + 0 + 0 + 1 \right|^2 = 4$$

$$\langle 1:x, 2:w|1:x, 2:w\rangle = \langle x|x\rangle \langle w|w\rangle = 1 \cdot 1 = 1$$

$$\langle 1:w, 2:x|1:x, 2:w\rangle = 0$$

$$\langle 1:w, 2:x|1:w, 2:x\rangle = 1$$

Si normalizamos previamente $|x\rangle$ y $|w\rangle$:

$$|x\rangle = \frac{1}{2} (|u_1\rangle + i\sqrt{3}|u_2\rangle)$$

$$|w\rangle = \frac{1}{2} (\sqrt{3}|u_1\rangle - i|u_2\rangle)$$

$$|\psi\rangle = N (|xw\rangle + |wx\rangle)$$

$$\langle \psi|\psi\rangle = 2N^2 = 1 \rightarrow N = 1/\sqrt{2}$$

Una vez $|w\rangle$ y $|x\rangle$ están normalizados:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1:x, 2:w\rangle + |1:w, 2:x\rangle)$$

$$|\psi\rangle = \frac{1}{5} [|1:x, 2:w\rangle + |1:w, 2:x\rangle]$$

b) Se mide E. $P(E) = E_1 + E_2$?

¿Estado tras la medida?

La función propia para el valor propio $E_1 + E_2$ es:

$$|\bar{\psi}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1:\psi_1, 2:\psi_2\rangle + |1:\psi_2, 2:\psi_1\rangle]$$

La función que yo tengo es: (cuando $|x\rangle$ y $|\omega\rangle$ normalizados)

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1:\omega, 2:x\rangle + |1:x, 2:\omega\rangle]$$

$$P = |\langle \bar{\psi} | \psi \rangle|^2 = \frac{1}{4} \left[\langle 1:\psi_1, 2:\psi_2 | 1:\omega, 2:x \rangle + \langle 1:\psi_1, 2:\psi_2 | 1:x, 2:\omega \rangle \right.$$

$$\left. + \langle 1:\psi_2, 2:\psi_1 | 1:\omega, 2:x \rangle + \langle 1:\psi_2, 2:\psi_1 | 1:x, 2:\omega \rangle \right]^2$$

$$\cdot \langle 1:\psi_1, 2:\psi_2 | 1:\omega, 2:x \rangle = \langle \psi_1 | \omega \rangle \langle \psi_2 | x \rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} + i \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{1+i}} \cdot \frac{3}{4} i$$

$$\cdot \langle 1:\psi_1, 2:\psi_2 | 1:x, 2:\omega \rangle = \langle \psi_1 | x \rangle \langle \psi_2 | \omega \rangle = \frac{1}{2} + i \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{1-i}} \cdot (-i) +$$

$$\cdot \langle 1:\psi_2, 2:\psi_1 | 1:\omega, 2:x \rangle = \langle \psi_2 | \omega \rangle \langle \psi_1 | x \rangle = -i \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = -\frac{i}{4}$$

$$\cdot \langle 1:\psi_2, 2:\psi_1 | 1:x, 2:\omega \rangle = \langle \psi_2 | x \rangle \langle \psi_1 | \omega \rangle = \frac{i\sqrt{3}}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{1+i}} \cdot \frac{3}{4} i$$

$$P = \frac{1}{50} \left| \frac{4+i\sqrt{3}}{2} + \frac{4\sqrt{3}-i}{2} i \right|^2 = \frac{17}{50}$$

Si se mide esta energía el estado cuántico tras la medida será $|\bar{\psi}\rangle$

$$P = \frac{1}{4} \left[(1+\sqrt{3})^2 + (\sqrt{3}-1)^2 \right] = \frac{1}{4} [1+3+2\sqrt{3} + 3+1-2\sqrt{3}] = \frac{8}{4} = 2$$

$$P = 1/4$$

Debe dar 1/4.

c) $V' = \omega_0 \delta(x_1 - x_2)$

Calcular la corrección a la energía. E

Esta energía corresponde al primer estado excitado del sistema y su autovalor es $\frac{1}{\sqrt{2}} |1: \psi_1, 2: \psi_2\rangle$

Necesitamos calcular los integrales J_{12} y K_{12} de manera que

$$E_{21} = E_{21}^0 + J_{12} + K_{12}$$

$$J_{12} = \int_{-D}^{\infty} \int_{-D}^{\infty} |\psi_1^0(x_1)|^2 \omega_0 \delta(x_1 - x_2) |\psi_2^0(x_2)|^2 dx_1 dx_2$$

$$\psi_1^0(x_1) = \sqrt{\frac{2}{D}} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi x_1}{D}\right) \quad f(x) \delta(x-a) = f(a) \delta(x-a)$$

$$\psi_2^0(x_2) = \sqrt{\frac{2}{D}} \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi x_2}{D}\right)$$

$$\begin{aligned} \overline{J_{12}} &= \frac{4}{D^2} \int_0^D \int_0^D \omega_0 \operatorname{sen}^2 \frac{\pi x_1}{D} \delta(x_1 - x_2) \operatorname{sen}^2 \frac{2\pi x_2}{D} dx_1 dx_2 = \frac{4\omega_0}{D^2} \int_0^D \operatorname{sen}^2 \frac{\pi x_2}{D} \operatorname{sen}^2 \frac{2\pi x_2}{D} dx_2 \\ &= \frac{4\omega_0}{D^2} \int_0^D \operatorname{sen}^2 \frac{\pi x_2}{D} \operatorname{sen}^2 \frac{2\pi x_2}{D} \delta(x_1 - x_2) dx_1 dx_2 = \frac{4\omega_0}{D^2} \int_0^D \operatorname{sen}^2 \frac{\pi x_2}{D} \operatorname{sen}^2 \frac{2\pi x_2}{D} dx_2 \\ &= \frac{4\omega_0}{D^2} \int_0^D \operatorname{sen}^2 \frac{\pi x_2}{D} \operatorname{sen}^2 \frac{2\pi x_2}{D} dx_2 = \frac{D}{4} \cdot \frac{4\omega_0}{D^2} = \boxed{\frac{\omega_0}{D}} \end{aligned}$$

Ahora calculamos K_{12}

$$\begin{aligned}
 K_{12} &= \int_0^D \int_0^D \psi_1^*(x_1) \psi_2(x_1) W_0 \delta(x_1 - x_2) \psi_2^*(x_2) \psi_1(x_2) dx_1 dx_2 = \dots \\
 &= \int_0^D \int_0^D \frac{4}{D^2} \sin \frac{\pi x_1}{D} \sin \frac{2\pi x_1}{D} W_0 \delta(x_1 - x_2) \sin \frac{2\pi x_2}{D} \sin \frac{\pi x_2}{D} dx_1 dx_2 = \\
 &= \frac{4W_0}{D^2} \int_0^D \int_0^D \sin^2 \frac{2\pi x_1}{D} \sin^2 \frac{\pi x_1}{D} \delta(x_1 - x_2) dx_1 dx_2 = \frac{W_0}{D}
 \end{aligned}$$

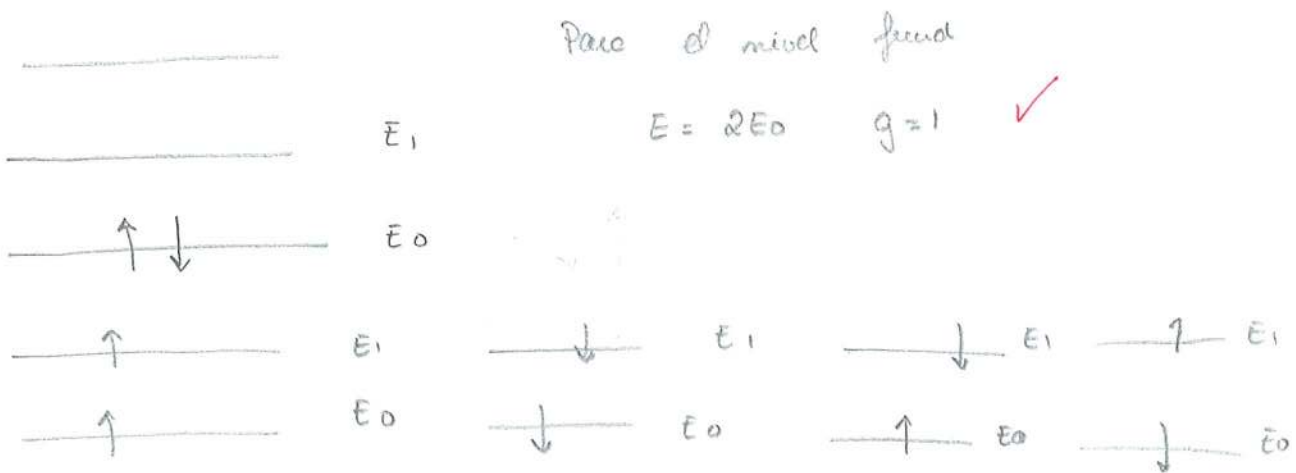
Luego la energía queda

$$E = E_0 + 4E_0 + \frac{2W_0}{D} \rightarrow \boxed{E = 5E_0 + \frac{2W_0}{D}} \quad \checkmark$$

6) $S = 1/2$ pozo de pot L $x=0$

a) Valores de E y deg para nivel fund y 1^{er} excitado

$$E = n^2 E_0$$



Para el primer estado excitado. $E = E_0 + 4E_0 = 5E_0$

$$g=4$$

\checkmark

b) Si ψ_1 y ψ_2 son los estados estacionarios correspondientes al nivel fundamental y al primer excitado de un pozo 1D:

$$|\psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\psi_1(x_1)1+\rangle, \psi_1(x_2)1-\rangle + |\psi_1(x_2)1+\rangle, \psi_1(x_1)1-\rangle \right) \text{ Para estado base}$$

También se puede escribir: $|\psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1(x_1)\psi_1(x_2) \otimes [1+\rangle - 1-\rangle]$
 ↑ son fermiones

$$|\psi_2\rangle = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{4}} (|\psi_1(x_1)1+\rangle, \psi_2(x_2)1+\rangle + |\psi_1(x_2)1+\rangle, \psi_2(x_1)1+\rangle) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_1(x_1)1-\rangle, \psi_2(x_2)1-\rangle + |\psi_1(x_1)1-\rangle, \psi_2(x_2)1-\rangle) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_1(x_1)1+\rangle, \psi_2(x_2)1-\rangle + |\psi_1(x_2)1+\rangle, \psi_2(x_1)1-\rangle) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_1(x_1)1-\rangle, \psi_2(x_2)1+\rangle + |\psi_1(x_2)1-\rangle, \psi_2(x_1)1+\rangle) \end{array} \right.$$

Se puede escribir el estado como: $\psi_1(x_i)\psi_2(x_j) |S_1 S_2\rangle - \psi_2(x_j)\psi_1(x_i) |S_2 S_1\rangle$
 MÁS COMPACTO

c) Si las partículas interactúan con $V(x_1, x_2) = C|x_1 - x_2|^2 \rightarrow$ corrección E a primer orden.

Calculamos J_{12} y K_{12}

$$J_{12} = \int_0^L \int_0^L |\psi_1(x_1)|^2 C(x_1 - x_2)^2 |\psi_2(x_2)|^2 dx_1 dx_2 =$$

$$= \int_0^L \int_0^L \frac{2}{L} \sin^2 \frac{\pi x_1}{L} C(x_1 - x_2)^2 \frac{2}{L} \sin^2 \frac{2\pi x_2}{L} dx_1 dx_2 =$$

$$= \frac{2C}{L^2} \int_0^L \sin^2 \frac{\pi x_1}{L} dx_1 \int_0^L \sin^2 \frac{2\pi x_2}{L} (x_1 - x_2)^2 dx_2 =$$

$$= \frac{2C}{L^2} \int_0^L \sin^2 \frac{\pi x_1}{L} \cdot \frac{(8\pi^2 - 3)L^3 - 24\pi^2 L^2 x_1 + 24\pi x_1^2 L}{48\pi^2} dx_1 =$$

$$= \frac{2CL}{48\pi^2} (8\pi^2 - 3) \cdot \frac{L}{2} - \frac{C}{L} \frac{L^3}{4} + \frac{C}{2\pi} \frac{(2\pi^2 - 3)L^{3/2}}{12\pi^2} = CL^2 \cdot \left(\frac{1}{12} - \frac{3}{16\pi^2} \right)$$

$$= \frac{CL^2}{12} \left(1 - \frac{9}{4\pi^2} \right)$$

$$J_{12} = \frac{CL^2}{48\pi^2} (4\pi^2 - 3)$$

Calculamos también K_{12}

$$K_{12} = \int_0^D \int_0^D \psi_1(x_1) \psi_2(x_1) C (x_1 - x_2)^2 \psi_2(x_2) \psi_1(x_2) dx_1 dx_2 =$$

$$= \frac{4C}{L^2} \int_0^D \frac{\sin \frac{\pi x_1}{D}}{D} \frac{\sin \frac{2\pi x_1}{D}}{D} (x_1 - x_2)^2 \frac{\sin \frac{2\pi x_2}{D}}{D} \frac{\sin \frac{\pi x_2}{D}}{D} dx_1 dx_2 =$$

$$= \frac{4C}{L^2} \left[\int_0^D \frac{\sin \frac{\pi x_1}{D}}{D} \frac{\sin \frac{2\pi x_1}{D}}{D} x_1^2 dx_1 \int_0^D \frac{\sin \frac{\pi x_2}{D}}{D} \frac{\sin \frac{2\pi x_2}{D}}{D} dx_2 + \left(\text{lo mismo cambiando } x_1 \text{ por } x_2 \right) \right] =$$

$$= \int_0^D \frac{\sin \frac{\pi x_1}{D}}{D} \frac{\sin \frac{2\pi x_1}{D}}{D} x_1 dx_1 \int_0^D \frac{\sin \frac{\pi x_2}{D}}{D} \frac{\sin \frac{2\pi x_2}{D}}{D} x_2 dx_2 \Big] =$$

$$= 0 + 0 = \frac{8C}{L^2} \left(-\frac{8L^2}{9\pi^2} \right) \left(-\frac{8L^2}{9\pi^2} \right) = \frac{512}{81\pi^4} L^2 C$$

Debería dar 256

$$\begin{array}{l} \bar{E}_{12} \\ \begin{array}{l} +J_{12} \\ -K_{12} \end{array} \end{array} \begin{array}{l} \frac{4x}{x} \\ \frac{-x}{x3} \end{array} \begin{array}{l} E = 0.1214 L^2 C \quad \textcircled{S} \\ E = 0.1419 L^2 C \quad \textcircled{T} \end{array}$$

El singlete tiene menor energía que el triplete

d) Estados cuánticos (es texto)

$$|\psi_S^-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(x_1) \psi_2(x_2) - \psi_2(x_1) \psi_1(x_2)] [|+-\rangle - |-+\rangle] \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$|\psi_T^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(x_1) \psi_2(x_2) - \psi_2(x_1) \psi_1(x_2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [|++\rangle]$$

$$|\psi_T^-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(x_1) \psi_2(x_2) - \psi_2(x_1) \psi_1(x_2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [|--\rangle]$$

$$|\psi_T^0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(x_1) \psi_2(x_2) - \psi_2(x_1) \psi_1(x_2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [|+-\rangle + |-+\rangle]$$

f) Para los estados triplete las funciones espaciales son antisimétricas, lo que significa que son prácticamente nulas cuando $x_1 \approx x_2$.

Esto ocurre también con la perturbación

Por otro lado, en el singlete la probabilidad es máxima cuando $x_1 = x_2$, caso en el que la perturbación es nula.

Como la perturbación aumenta a medida que x_1 difiere de x_2 , el desdoblamiento en la energía es mayor para los estados triplete.

7) Partículas interactuantes en 3D

He \rightarrow $2e^-$

Si no consideramos la repulsión entre e^-

$$E = -\left(\frac{2}{n}\right)^2 13.6 \text{ eV} = -\frac{4}{n^2} \cdot 13.6 \text{ eV} = -\frac{4E_I}{n^2}$$

Notación espectroscópica: $1s^2 2s^2 2p^6 \dots$

El primer estado excitado puede ser $2s^1$ o $2p^1$

$2s^1 2s^1$ ($g=4$) $1s^1 2p^1$ ($g=12$) $L=1$ $S=1/2$

Luego el estado fundamental no está deg y el primer exc: $g=16$

¿A qui se debe el desdoblamiento?

En realidad, los e^- se interactúan mediante un potencial de Coulomb de la forma $\frac{1}{r}$. Entonces, como estamos hablando

de dos fermiones, habría que calcular J_{12} para el

nivel fund y $J_{12} = K_{12}$ para el primer excitado.

HOJA 9

1) En cada uno de los números cuánticos del pozo: el rango va de $[1, \infty) \rightarrow$ ningún número cuántico puede ser cero.

Los niveles de energía en un pozo 3D ∞ son:

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad n_x = n_y = n_z = 1 \rightarrow \text{Fund.}$$

2) Demuestra que en el oscilador armónico el nivel fundamental es $n=0$ y si nos dicen que hay k niveles los índices van $n=0$ hasta $n=k-1$.

3) En un pozo ∞ los niveles no tienen deg si hablamos de una dimensión.

Cuando estamos escribiendo los estados estacionarios de

la perturbación, la función Ψ_{21} hace referencia a

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(x_1) \psi_2(x_2) - \psi_1(x_2) \psi_2(x_1)).$$

Los estados estacionarios son:

$$|\psi_S\rangle = |\psi_0\rangle + \frac{1}{2} [\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) - \psi_2(x_1)\psi_1(x_2)] [1+- -1-+]$$

$$|\psi_S\rangle = |\psi_0\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) + \psi_2(x_1)\psi_1(x_2)] \kappa_{00} \text{ sim}$$

$$|\psi_{T1}\rangle = |\psi_0\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) - \psi_2(x_1)\psi_1(x_2)] \kappa_{10}$$

$$|\psi_{T2}\rangle = \text{" " " " " " } \kappa_{1-1}$$

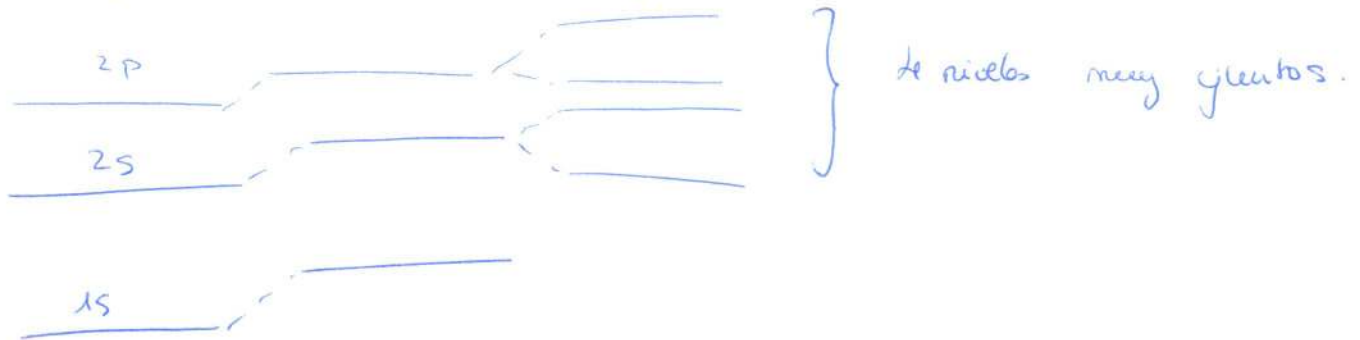
$$|\psi_{T3}\rangle = \text{" " " " " " } \kappa_{11}$$

7) Para calcular la energía del primer excitado hay que tener en cuenta notación espectroscópica: $1s^2 2s^2 2p^6$

El nivel $2s$ y $2p$ tienen la misma energía \rightarrow luego el primer nivel excitado está 16 veces degenerado.

Las degeneraciones son así porque hay que calcular l_z y m_z para el estado $2s$ y $2p$.

Entonces el $2s$ se desdoble en triplete y singlete y el $2p$ \rightarrow hay que tener en cuenta l y se desdoble en s_z y l_z pero con mayor g



1.- En un experimento de Stern-Gerlach, ¿cuántas marcas se observarán en la pantalla si el haz de entrada está compuesto por átomos de i) K (Z=19), ii) Be (Z=4), iii) Ag (Z=47).

2.- Dadas la configuraciones electrónicas de los siguientes átomos en el estado fundamental:

Ar(18)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
K(19)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
Sc(21)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$
Br(35)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$

Obtener para cada uno de ellos los términos espectroscópicos y ordenarlos de acuerdo con las reglas de Hund. ¿A qué se debe la diferencia de energía entre los diferentes términos?

Hay que tener en cuenta HSO

3.- Tenemos dos bosones idénticos de espín 1 sometidos a un potencial central $V(r)$. Obtener los términos espectroscópicos correspondientes a la configuración $1s^2$.

4.- La estructura electrónica del Se(34) es $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^4$. Obtener los términos espectroscópicos teniendo en cuenta la interacción espín - órbita y ordenarlos de acuerdo con las reglas de Hund.

5.- Sabemos que el término espectroscópico correspondiente al estado de un átomo de varios electrones en la última subcapa es 7F . ¿Qué conocemos del estado del átomo? ¿Sabemos algo sobre el número de electrones en dicha subcapa? ¿Cuál es la degeneración de ese término?

No puedo determinarse el estado excitado?

6.- El número atómico del Na es 11. a) Escribir la configuración electrónica para el estado estacionario fundamental del átomo de Na. b) Dar la notación espectroscópica estandar para el estado fundamental del Na. c) La frecuencia más baja del espectro de absorción del Na corresponde a un doblete. ¿Cuáles son las designaciones espectroscópicas del par de niveles de energía a los cuáles el átomo es excitado como resultado de este proceso de absorción? d) ¿Cuál es el mecanismo responsable de este splitting entre este par de niveles de energía? e) El momento angular total J del átomo es diferente para estos dos niveles. ¿El nivel correspondiente al valor mayor de j (el número cuántico de momento angular total) es el de mayor energía o el de menor? ¿Por qué?

Ej 9 - ¿hay que tener en cuenta SO? (NO)

7.- La configuración electrónica del Ge es $[Ar]3d^{10}4s^24p^2$. Suponiendo que hemos calculado el valor esperado de la energía total del átomo mediante el método de Hartree, a) ¿Cuál es la degeneración que corresponde a esa energía?

b) Obtener los términos espectroscópicos que resultan de la interacción residual de Coulomb. Ordenar estos niveles en un diagrama de energía asignando a cada uno el correspondiente término espectroscópico e indicando su degeneración.

c) Indicar como se desdobra el nivel de más baja energía de los obtenidos en el apartado anterior cuando sobre el átomo actúa un campo magnético débil.

8.- Considérese un multiplete de tres niveles, desdoblados por efecto del acoplamiento Russell-Saunders, en un determinado átomo multielectrónico. Las separaciones entre los niveles de energía adyacentes en orden creciente de dicho multiplete están en relación 3:5. Asignar a cada nivel los números cuánticos L, S y J.

9.- Estimar la tensión de aceleración mínima para que un tubo de rayos x con ánodo de ^{26}Fe emita la línea $K\alpha$ de su espectro. Así mismo, utilizando los resultados del modelo de capas y la dependencia de Z_n con n obtenida para el Ar, estimar la longitud de onda de un fotón $K\alpha$.

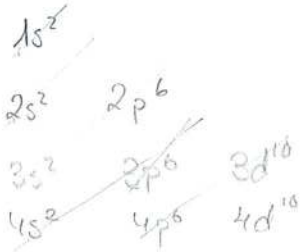
¿Qué significa relación de 3:5? → 8

1) Stern-Gerlach

- i) K ($Z=19$) ii) Be ($Z=4$) iii) Ag ($Z=47$)

En un experimento de Stern-Gerlach se detectan los niveles con diferente número cuántico m_s .

• K ($Z=19$) $\rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$



Por ZRC \rightarrow se desdobra $4s^1$ $s = \frac{1}{2}$ $l = 0$ $2s+1 = 2$
 2S $g = 2$

La ZRC solo cambia la energía del nivel fundamental, no lo desdobra. Para el último e^- : $s = \frac{1}{2} \rightarrow$ SE APRECIAN DOS LINEAS

Para el primer excitado:

¿Qué no hay que hacer?
 \rightarrow No hay que hacer

• Be ($Z=4$) ✓

$$1s^2 2s^2$$

Para el estado fundamental:

$$s_1 = 1/2 \rightarrow S = 0, 1$$

$$l_1 = 0 \rightarrow L = 0$$

$$s_2 = 1/2$$

$$l_2 = 0$$

$$1S \quad 3S$$

$$2s^2 \begin{cases} 1S & s=0 \rightarrow \text{Se detecta una línea} \end{cases}$$

$$\begin{cases} 3S & s=1 \rightarrow \text{Se detectan 3 líneas: } m_s = -1, 0, 1 \end{cases}$$

Se detectan ~~X~~ líneas. (la $m_s=0$ de $1S$ y de $3S$ en el mismo sitio) **NO** → TODAS LAS m_s presentes: $\sum m_s = 0$ y $S=0$

• Ag ($Z=19$) $[Kr] 4d^{10} 5s^1$

$$s = 1/2 \quad l = 0 \rightarrow 2S \quad g = 2$$

La JRC no dobla el nivel de energía

$$s = 1/2 \rightarrow m_s = \pm 1/2$$

Se detectan 2 líneas. ~~X~~ ✓

↓ El Beibio es de capa cerrada. Por tanto $L=0$ y $S=0$

por lo que hay un único término $1S$

- 2) Ar (18) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
 K (19) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
 Sc (21) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$
 Br (35) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$

Términos espectroscópicos

• Para el argón → electrones pertenecientes a la misma capa

Hay que considerar una tabla nivel tipo np^6

$$g = \left(\frac{S}{r} \right) = \left(\frac{6}{6} \right) = 1$$

Es un elemento de capa cerrada, luego todos los valores de

m_s y m_l están presentes: $\vec{L} = 0$ $\vec{S} = 0$ $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} = 0$

El único término es, entonces $\boxed{^1S_0}$ ✓

• Para el potasio $J = L + S = 1/2$

$$3p^6 4s^1 \rightarrow L = 0 \quad S = 1/2 \Rightarrow \boxed{^2S_{1/2} \quad g = 2}$$

LA IRC Y ESPIN DEBITA NO ROMPEN DEG.

✓

• Para el scandio Sc

$$3d^1 \quad S = 1/2 \quad L = 2 \quad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S} = 3/2 \quad \left. \begin{array}{l} J = 5/2 \\ J = 3/2 \end{array} \right\}$$

$$\boxed{\begin{array}{cc} ^2D_{3/2} & ^2D_{5/2} \\ g = 6 & g = 4 \end{array}}$$

LA IRC NO ROMPE DEG LA SO DESDOBLA EN DOS CON $E(^2D_{3/2}) < E(^2D_{5/2})$ Y $g = 6$ Y 4 RESPECT.

• Para el romo:

$4s^2 (4p^5) \rightarrow e^-$ equivalentes y que están en la misma capa

$$g = \left(\frac{S}{r} \right) = \left(\frac{6}{5} \right) = \frac{6!}{5! \cdot 1!} = 6$$

Se considera el hueco en lugar

del e^- : Vamos a tener una

partícula de $S = 1/2$, luego

config: np^1

$S = 1/2$

$L = 1$

$$\rightarrow \boxed{^2P_{3/2} \quad ^2P_{1/2} \quad g = 4}$$

LA IRC NO ROMPE DEG LA SO DESDOBLA EN DOS CON $E(^2P_{3/2}) < E(^2P_{1/2})$

$$J = L + S = \frac{1}{2} + 1 = 3/2$$

$$J_{max} = 3/2 \quad J_{min} = 1/2$$

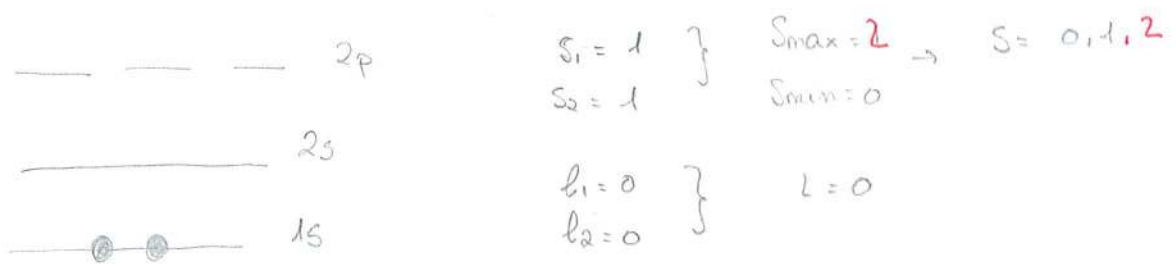
$$g = 4 \quad g = 2$$

$$\rightarrow \boxed{^2P_{3/2} \quad ^2P_{1/2}}$$

Las diferencias de energía se deben a la perturbación IRC: interacción residual de Coulomb, que representa la diferencia correspondiente a la repulsión entre pares de e^- y el potencial que utilizamos para resolver el sistema. Asimismo, también actúa S_0 , que se debe a interacciones entre los momentos angulares S y L .

3) Bosones idénticos $s = 1$ $U(r)$. Términos correspondientes a $1s^2$

Si son bosones, no hay que tener en cuenta los reglas de exclusión de Pauli



Como están sometidos a un potencial central $U(r)$ podemos aplicar perfectamente el modelo de Hartree

$$1s (g=1) \quad | \quad 2s (g=2) \quad | \quad 3s (g=5)$$

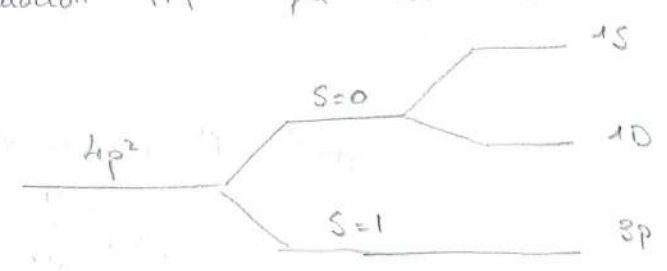
1/2 2/2 3/2

4) $Se(34) \rightarrow [Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^4$. Términos espectroscópicos con espín-órbita.

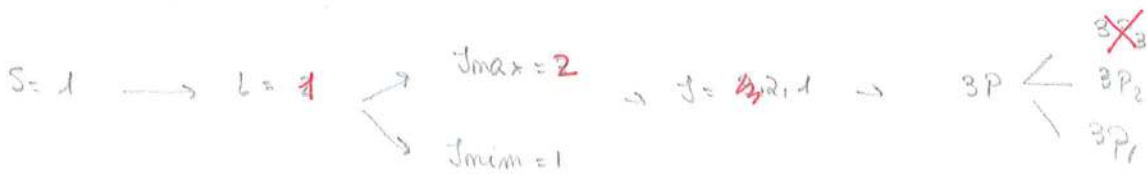
Consideremos dos huecos, con lo cual la configuración es ahora $4p^2$
 $s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2} \rightarrow S = 0, 1 \quad l_1 = 1, l_2 = 1 \rightarrow L = 0, 1, 2 : 1S, 1P, 1D, 3S, 3P, 3D$

Como son e^- de lo mismo subcapa, hay que ver cuáles aparecen y cuáles no. configuración $4p^2$ que está hecho en términos.

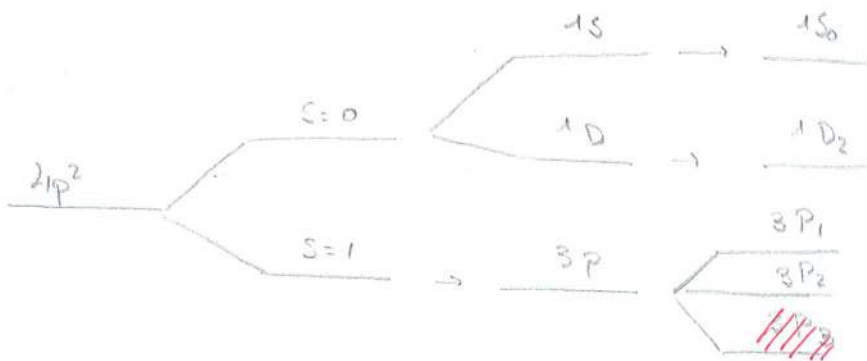
Solo aparecen $1S \quad 1D \quad 3P$.



Además tendremos en cuenta la interacción spin-orbita:



Como hablamos de un hueco, a mayor J menor energía



5) Última subcapa: $7F$ ¿Quié conocemos? ¿Sabemos algo sobre e^- en dicha subcapa? ¿Deg?

Conocemos que $L=3$ y que $2S+1=7 \rightarrow S=3$

Para que $L=3$, las combinaciones posibles son:

$$l_1=3 \quad l_2,3,4,5,6 = 0$$

Para que $S=3$, debería haber 6 e^- . Podrían darse un caso:

5 e^- en $l_1=0$ y 1 e^- en $l_2=3 \rightarrow$

NO, en un nivel S no caben 5 e^-

Este estado no puede existir

[...]

$$l_1 = 1 \quad l_2 = 2 \quad l_{3,4,5,6} = 0$$

No puede haber $3e^-$ en el nivel s .

$$l_1 = 1 \quad l_2 = 1 \quad l_3 = 1 \quad l_{4,5} = 0$$

Esto sería "algo tipo":



L_0 Pero este no participa en el emparejamiento

Si tuviéramos, por ejemplo: $1s^2 2s^2 | 2p^3 3s^2 |$

Allí sí participa. Entonces, la configuración será a un estado excitado del tipo np^3 .

¿No puede determinarse el estado excitado?

La degeneración es fácil de calcular:

$$g = (2S+1)(2L+1) = 21$$

Y como ya se ha dicho, debe haber $6e^-$ en los capos de valencia.

Para realizar este problema hay que considerar algo que no está en los apuntes. Cuando decimos que el término del elemento es $2S+1 L$, por ejemplo, $7F$ significa que este término es el de menor energía. Por tanto, es el término de mayor multiplicidad y por eso multiplicidad, el de mayor momento angular. Todos los demás términos corresponden a E mayor.

Si $2S+1 = 7$ significa que $S = 3$ y por tanto $M_S = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$.

Para que M_S sea entero # de e^- par. También tenemos que $L = 3$, por lo que $M_L = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$

6) $Z[\text{Na}] = 11$

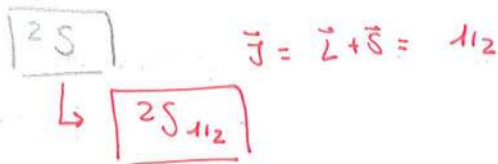
a) Conf



b) Notación espect

Falta interacción S-O

$l = 0 \rightarrow L = 0$
 $S = 1/2$



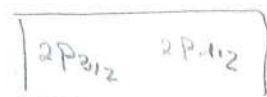
c) Doblete frecuencia más baja. Espectroscopio del doblete

Si proviene de un doblete, es porque hay que tener en cuenta la interacción espín-órbita. pero el primer nivel excitado



$3p^1 \rightarrow \left. \begin{matrix} L = 1 \\ S = 1/2 \end{matrix} \right\} 2P$

$J = L + S$
 $J_{\max} = 3/2$
 $J_{\min} = 1/2$



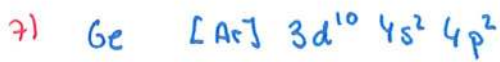
d) Mecanismo responsable

interacción espín-órbita, que viene dado por $H_{SO} = A \cdot \vec{L} \cdot \vec{S}$ ✓

e) ¿El nivel $2P_{3/2}$ es el de mayor o menor E? ¿Por qué?

Es el de mayor E. El H de espín-órbita $H_{SO} = \frac{1}{2} A h^2 [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$

Como L y S son fijos, yo que estamos hablando de un término espectroscópico, a mayor J mayor energía. ✓



a) Hemos calculado $E = \langle \psi | H | \psi \rangle$

La degeneración de este nivel es nula para los elementos de capa cerrada, pero este no lo es

En este caso tenemos 2e⁻ y 6 posibilidades, por lo que

la degeneración de este nivel es $\binom{6}{2} = 15 \checkmark$

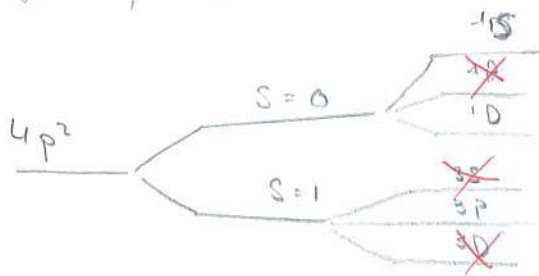
b) IRC \rightarrow Cuidado porque son e⁻ pertenecientes a la misma subcapa np²

$s_1 = \frac{1}{2}$ $s_2 = \frac{1}{2} \rightarrow S = 1, 0$

$l_1 = 1$ $l_2 = 1 \rightarrow L = 0, 1, 2$

Si lo dejamos así las degeneraciones suman demasiado, por lo que hay que hacer una tabla

Luego quedan 3S 3P 3D 1S 1P 1D \rightarrow 1S 1D 3P



c) Campo débil \rightarrow Primero consideramos SO. Hay que quitar los

$E(H_J) = E(2S+1 L_J) + g|H| H_J B$

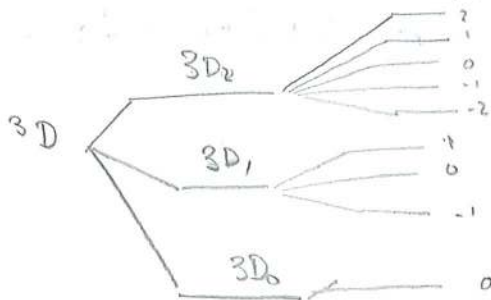
niveles corregidos en b.

El nivel de más baja energía es 3D

$L = 2 \rightarrow J_{max} = 3 \rightarrow J = 0, 1, 2$
 $S = 1 \rightarrow J_{min} = 1$

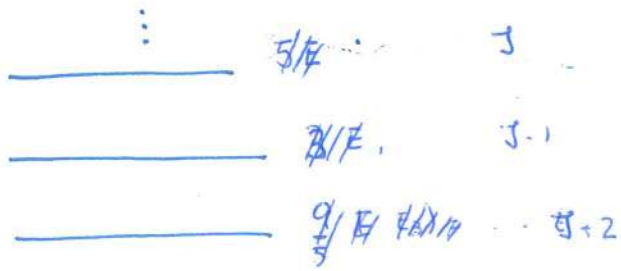
$J = 0 \rightarrow M_J = 0$
 $J = 1 \rightarrow M_J = 1, 0, -1$

$J = 2 \rightarrow M_J = 2, 1, 0, -1, -2$



8) Multiplete: $2S+1 L J$ (debido a interacción espín-órbita)

3 niveles desdoblados por Russell-Saunders



Asignar los números L, S y J

Desdoblamiento Russell-Saunders: interacción espín-órbita

$H_{so} = A \vec{L} \cdot \vec{S}$ acopla los momentos angulares orbital y de espín

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \rightarrow J_{max} = L + S, \quad J_{min} = |L - S|$$

Si el multiplete tiene 3 niveles es que hay 3 valores de J
 las diferencias de E entre un nivel y otro serán:

$$E(J) - E(J-1) = Ah^2 J$$

$$E = \frac{Ah^2}{2} (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1))$$

$$E(J) - E(J-1) = \frac{Ah^2}{2} (J(J+1) - (J-1)J) = \frac{Ah^2 J}{2} (J+1) = Ah^2 J$$

$$\Delta E_1 = E(J) - E(J-1) = Ah^2 J$$

$$\Delta E_2 = E(J-1) - E(J-2) = Ah^2 (J-1)$$

$$\Delta E_2 = E_1$$

$$\frac{\Delta E_1}{\Delta E_2} = \frac{J}{J-1} = \frac{5/3}{2/3} = \frac{5}{2} \rightarrow J(1 - 3/3) = -5/3$$

$$-\frac{2}{3} J = -5/3 \rightarrow \boxed{J = 5/2} \rightarrow J_{max}$$

$$J = 5/2, 3/2, 1/2$$

$$L + S = 3/2 \rightarrow L + S = 3/2$$

$$|L - S| = 1/2 \rightarrow L - S = 1/2$$

$$2L = 3 \rightarrow \text{NO}$$

$$L + S = 3/2$$

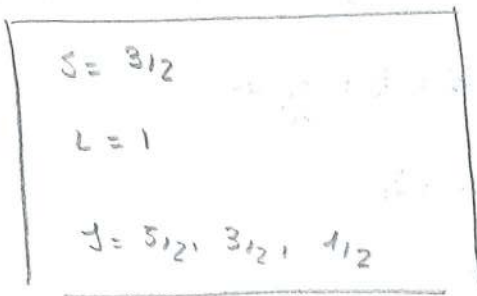
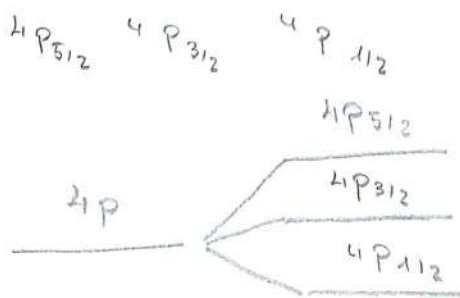
$$S - L = 1/2$$

$$2S = 3 \rightarrow S = 3/2$$

\swarrow
 $S_1 = 1/2$
 $S_2 = 1/2$
 $S_3 = 1/2$

$$L + 3/2 = 3/2 \rightarrow \boxed{L = 1} \begin{cases} l_1 = 1 \\ l_2 = 0 \\ l_3 = 0 \end{cases}$$

Entonces, los niveles son: $2S+1 P_J = 4 P_J$



9) V_{min} rayos X \rightarrow $^{26}Fe \rightarrow$ línea $K\alpha$

Estimar λ de fotón $K\alpha$

Para que emita esa línea debe tener la energía suficiente como para arrancar un fotón de la capa $K \rightarrow$ capa más externa

Si el tubo tiene este potencial, arrancará el e^-

$$E_n = -\left(4 \frac{Zn}{n}\right)^2 13.6 \text{ eV}$$

La capa K está caracterizada por $n=1, l=0$

$Z_1 \sim Z_2 = 26/24$ ~~$E_K = 9.193.6 \text{ eV} = 9.1936 \text{ keV}$~~

$V = 7.833 \cdot 10^3 \text{ eV}$

$E_K = 7.833 \cdot 10^3 \text{ eV}$

El hueco en esta capa será llenado por un e^- de la capa

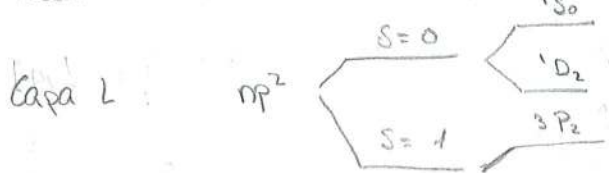
$L \rightarrow n=2$

luego $L_{II} \rightarrow l=1, j=1/2$
 $L_{III} \rightarrow l=1, j=3/2$

$E_2 = 2.298.4 \text{ eV} = 2.2984 \text{ keV}$

Habría que tener en cuenta el desdoblamiento debido a S_0

Para $L_{II} \rightarrow n=2, l=1, j=1/2$ $E = Ah^2$



\rightarrow ¿May que devalo en cuenta? \rightarrow NO

Si no lo tenemos

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{\Delta E} \Rightarrow \boxed{\lambda = 1.8 \text{ \AA}} \quad \checkmark$$

La energía necesario para extraer un fotón K_{α} es:

$$E = 9.1936 \text{ keV}$$

$$E = qV \Rightarrow V = E/q \Rightarrow \boxed{V = 9.1936 \text{ kV}}$$

RESOLUCIÓN DE UN PROBLEMA MEDIANTE MÉT. HARTREE

Átomo ID con $2e^-$ tal que cada uno interactúa con el núcleo con un potencial $-Ze^2 \delta(x)$

1) Primero vamos a resolver el H del sistema para $1e^-$ para poder conocer los estados estacionarios y los niveles de energía.

$$V(x) = -Ze^2 \delta(x) \quad e^2 = \frac{qe^2}{4\pi\epsilon_0}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} - Ze^2 \delta(x) \psi(x) = E \psi(x)$$

Potencial del tipo delta de Dirac resuelto en el tema 3.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi'' - \alpha \delta(x) \psi = E \psi \quad \kappa = \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} > 0$$

$$x < 0: \quad \psi'' - \kappa^2 \psi = 0; \quad \psi = Ae^{\kappa x}$$

$$x > 0: \quad \psi'' - \kappa^2 \psi = 0; \quad \psi = Ae^{-\kappa x}$$

Discontinuidad en la derivada:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \psi''(x) dx - \alpha \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \delta(x) \psi(x) dx = E \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \psi(x) dx$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} [\psi'(0^+) - \psi'(0^-)] - \alpha \psi(0) = E \cdot 0$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} 2A\kappa - \alpha A = 0 \rightarrow \kappa = \frac{m\alpha}{\hbar^2} \rightarrow \kappa = \frac{mZe^2}{\hbar^2}$$

$$\psi(x) = Ae^{-\frac{m\alpha}{\hbar^2} |x|} \quad E = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2}$$

Normalizando y escribiendo en función de a_0

$$E = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0}$$

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{Z}{a_0}} e^{-Z/a_0 |x|}$$

2) Realizamos un cambio de variable para adimensionalizar el

problema : $y = \frac{Z}{a_0} x$

$$\frac{d}{dx} = \frac{d}{dy} \frac{Z}{a_0} \Rightarrow \frac{d^2}{dx^2} = \frac{d^2}{dy^2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^2 \quad \delta(x) = \frac{Z}{a_0} \delta(y)$$

$$H = \frac{Z^2 m e^2}{\hbar^2} \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dy^2} - \delta(y) \right]$$

$$H' = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dy^2} - \delta(y)$$

3) Este hamiltoniano lo tenemos resuelto en el apartado 1.

Nos interesa calcular la ec. de autovalores para hallar la energía de un solo e^- sometido a este potencial

$$\psi(y) = e^{-|y|} \quad E' = -\frac{1}{2}$$

4) El H adim para los dos e^- e interacción con el núcleo es:

$$H' = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dy_1^2} - \delta(y_1) - \frac{1}{2} \frac{d^2}{dy_2^2} - \delta(y_2) + \frac{1}{Z} \delta(y_1 - y_2)$$

Aplicando Hartree obtendremos :

$$H_1 = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dy_1^2} - \delta(y_1) + \frac{1}{Z} \int \phi(y_2)^2 \delta(y_1 - y_2) dy_2$$

y lo mismo para H_2

5) Como $\phi(y_1)$ y $\phi(y_2)$ son iguales llegamos a:

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 \phi(y)}{dy^2} - \delta(y) \phi(y) + \frac{1}{2} \phi(y)^3 = E \phi(y)$$

6) Esta ecuación puede resolverse para sacar los $\phi(y)$, tal que la función de onda total sea $\Psi(y_1, y_2) = \phi(y_1) \phi(y_2)$

7) Podemos calcular la energía de ionización:

$$U' = E'_{\text{He}^+} - E'_{\text{He}} = -\frac{1}{2} - \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \frac{1}{2} - \frac{1}{2Z} + \frac{1}{2Z^2}$$

calculado antes

8) El átomo solo es estable si $U' > 0$

$$\frac{1}{2} - \frac{1}{2Z} + \frac{1}{2Z^2} > 0 \rightarrow \frac{Z^3 - Z^2 + Z}{2Z^3} > 0 \rightarrow \frac{Z^2 - Z + 1}{2Z^2} > 0$$

$$1) Z^3 - Z^2 + Z > 0 \quad 2Z^3 > 0 \rightarrow Z > 0$$

$$Z(Z^2 - Z + 1) > 0$$

$$1) Z > 0 \quad Z^2 - Z + 1 > 0$$

↑
Siempre

$$2) Z^3 - Z^2 + Z < 0 \quad 2Z^3 < 0 \rightarrow Z < 0$$

$Z < 0$

Introducción a la física molecular:

Vamos a comenzar por plantear el hamiltoniano de una molécula compuesta por N átomos, de modo que tenemos N núcleos y N_e electrones, repeliéndose unos y otros entre sí, y atrayéndose electrones y núcleos. La enorme complicación del problema es más que evidente. En efecto, tenemos:

Energía cinética:

$$T = T_e + T_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2$$

Energía potencial: $V = V_{ee} + V_{en} + V_{nn}$

siendo

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \rightarrow \text{Interacción entre } e^-$$

$$V_{en} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_\alpha|} \rightarrow \text{Interacción entre núcleos y } e^-$$

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_\alpha - R_\beta|} \rightarrow \text{Interacción entre núcleos}$$

r_i : posición del electrón i

R_α : posición del núcleo del átomo α

M_α : masa del núcleo del átomo α

Z_α : número atómico del átomo α

Resulta entonces

$$H(r_i, R_\alpha) = T_e(r_i) + T_n(R_\alpha) + V_{ee}(r_i) + V_{en}(r_i, R_\alpha) + V_{nn}(R_\alpha),$$

y debería resolverse la ecuación de autovalores

$$H(r_i, R_\alpha) \Psi_E(r_i, R_\alpha) = E \Psi_E(r_i, R_\alpha).$$

La solución analítica de esta ecuación no se conoce ni siquiera para la molécula de H_2^+ (dos protones y un electrón), que es la más simple de todas. Vamos a ver, sin embargo, cómo haciendo una aproximación razonable podremos hacer predicciones que se interpretan fácilmente y que además son comprobables experimentalmente.

Aproximación de Born-Oppenheimer:

Si bien núcleos y electrones se mueven en la molécula, los primeros son mucho más pesados (10^3 a 10^4 veces más pesados), con lo que es evidente que durante el tiempo en que un núcleo se ha movido una cantidad apreciable los electrones han evolucionado varias veces por todo el entorno de la molécula. Esto sugiere que en cada instante la dinámica de los electrones dependerá de las posiciones de los núcleos y no (o mucho menos) de sus velocidades.

Esta es la base de la aproximación adiabática o de Born-Oppenheimer. En esta aproximación determinamos en primer lugar el estado cuántico electrónico habiendo fijado los núcleos en unas dadas posiciones R_α . Después se considera el movimiento de los núcleos y se obtienen sus energías y funciones de onda, que dependerán de su repulsión mutua y de los estados cuánticos electrónicos.

Podemos formular la aproximación de Born-Oppenheimer en los siguientes tres pasos:

1- Fijados los núcleos en posiciones R_α , que aparecen como un conjunto de parámetros, planteamos el hamiltoniano electrónico

$$H^e(r_i, R_\alpha) = T_e(r_i) + V_{ee}(r_i) + V_{en}(r_i, R_\alpha), \quad T_n = 0 \quad V_{nn} = \text{cte}$$

y resolvemos la ecuación de autovalores de este hamiltoniano:

$$H^e(r_i, R_\alpha) \psi_E^e(r_i, R_\alpha) = E_E^e(R_\alpha) \psi_E^e(r_i, R_\alpha).$$

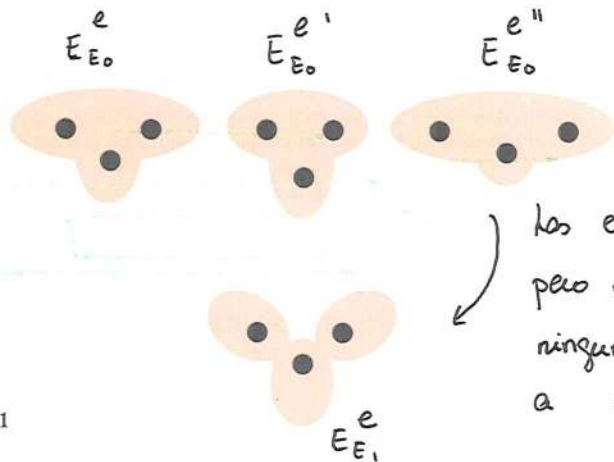
El subíndice E denota los diferentes autovalores y autofunciones de H^e , cada uno de los cuales cambia si cambiamos uno o más parámetros R_α . Así, al variar R_α variamos $E_E^e(R_\alpha)$ y $\psi_E^e(r_i, R_\alpha)$, y por lo tanto estamos realizando trabajo: deformamos la nube electrónica y cambiamos la energía electrónica. Esto quiere decir que la energía electrónica $E_E^e(R_\alpha)$ contribuye a la energía potencial de los núcleos.

2- Para un dado autovalor $E_E^e(R_\alpha)$ construimos el hamiltoniano nuclear

$$H^n(R_\alpha) = T_n(R_\alpha) + V_{nn}(R_\alpha) + E_E^e(R_\alpha).$$

Este hamiltoniano es consecuente con el hecho de que los núcleos se mueven influenciados por la nube electrónica, cuyo papel es impedir que estos se alejen indefinidamente por su repulsión mutua. Sin embargo el movimiento nuclear no da lugar a transiciones entre estados electrónicos de diferente autovalor (de diferente subíndice E). Por eso se denomina aproximación adiabática.

La Figura 1 representa esquemáticamente lo que estamos diciendo: En la parte superior se representa una molécula formada por tres átomos dentro de la nube electrónica que podría corresponder, por ejemplo, al nivel fundamental de energía electrónica $E_{E_0}^e$. Al moverse los núcleos la nube se deforma cambiando el valor de $E_{E_0}^e$, pero no se produce la transición a un estado electrónico correspondiente a otro autovalor $E_{E_1}^e$ de H^e como el representado abajo. Es decir, la nube electrónica se deforma un poco pero es esencialmente la misma.



las energías varían, pero no se produce ninguna transición a otro estado propio

Figura 1

Resolvemos finalmente la ecuación de autovalores del hamiltoniano nuclear

$$H^n(\mathbf{R}_\alpha)\psi_{E\nu}^n(\mathbf{R}_\alpha) = E_{E\nu}\psi_{E\nu}^n(\mathbf{R}_\alpha).$$

El subíndice n denota diferentes autovalores y autofunciones de $H^n(\mathbf{R}_\alpha)$, los cuales dependen a su vez del estado cuántico electrónico E .

3.- En la aproximación de Born-Oppenheimer los estados estacionarios de la molécula se aproximan en la forma

$$\psi_{E\nu}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = \psi_E^e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)\psi_{E\nu}^n(\mathbf{R}_\alpha),$$

y las energías correspondientes por $E_{E\nu}$.

La suma $V_{nn}(\mathbf{R}_\alpha) + E_E^e(\mathbf{R}_\alpha)$ es la energía potencial molecular. Si presenta mínimos para unas dadas posiciones \mathbf{R}_α entonces la molécula es estable. Por ejemplo, para una molécula diatómica se tiene típicamente la dependencia que aparece representada en la Figura 2.

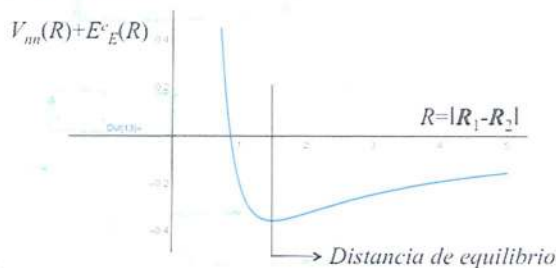


Figura 2

Resolución de la ecuación electrónica:

Vamos a hacer una estimación de la energía electrónica y del correspondiente estado cuántico mediante cálculo variacional, siguiendo un método de cálculo llamado *Combinación Lineal de Orbitales Atómicos* (CLOA, LCAO in English).

Supongamos que la molécula consiste en un electrón y un conjunto de núcleos. El método CLOA consiste en utilizar como base estados hidrogenoides del electrón en los diferentes núcleos. Tenemos así, en general:

$$|\psi_E^e\rangle = \sum_i C_i |\varphi_i\rangle. \quad \text{Si calculamos } C_i \text{ conoceremos } |\psi_E^e\rangle \quad (1)$$

Cada $|\varphi_i\rangle$ es un orbital hidrogenoide, pudiendo considerar uno o más orbitales por núcleo. ¿Cómo elegimos los orbitales? Lo único que podemos decir en este sentido es que debemos respetar la simetría de la molécula. Por ejemplo, si la molécula está formada por dos átomos iguales, habrá un plano de reflexión entre ambos (si reflejamos cada átomo en el plano tenemos lo mismo), y la línea que los une es un eje de rotación (Figura 3). No tiene sentido por lo tanto considerar diferentes orbitales para cada átomo.

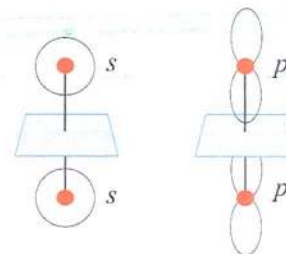


Figura 3

Tenemos entonces

$$E = \frac{\langle \psi_E^e | H^e | \psi_E^e \rangle}{\langle \psi_E^e | \psi_E^e \rangle}.$$

Reemplazando (1) en esta expresión tenemos

$$E = \frac{\sum_{i,j} C_i^* C_j \langle \varphi_i | H^e | \varphi_j \rangle}{\sum_{i,j} C_i^* C_j \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle} = \frac{\sum_{i,j} C_i^* C_j H_{ij}}{\sum_{i,j} C_i^* C_j S_{ij}} = \frac{N}{D}.$$

Los números H_{ij} se denominan **integrales de Coulomb**.

Los números H_{ij} se denominan **integrales de resonancia**.

Los números S_{ij} se denominan **integrales de solapamiento**, y cumplen $|S_{ij}| < 1$ y $S_{ii} = 1$ por estar los estados $|\varphi_i\rangle$ normalizados.

Minimizamos E con respecto a los coeficientes C_i :

$$\frac{\partial E}{\partial C_i^*} = \frac{\sum_j C_j H_{ij} D - \sum_j C_j S_{ij} N}{D^2} = \frac{\sum_j C_j H_{ij} - \sum_j C_j S_{ij} (N/D)}{D}$$

$$\therefore \frac{\partial E}{\partial C_i^*} = \frac{\sum_j C_j H_{ij} - \sum_j C_j S_{ij} E}{D} = 0$$

Por lo tanto $\sum_j C_j H_{ij} - \sum_j C_j S_{ij} E = 0$, y llegamos así a que

$$\sum_j (H_{ij} - S_{ij} E) C_j = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2)$$

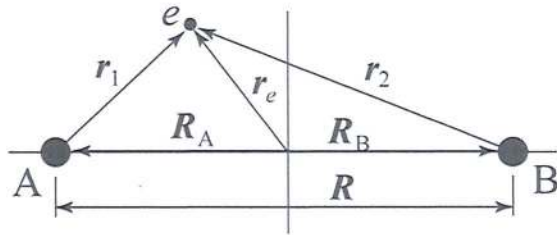
Este es un sistema de N ecuaciones, siendo N el número de orbitales considerados, esto es, el número de términos en la expresión (1). El sistema tendrá solución no trivial cuando

$$|H_{ij} - S_{ij} E| = 0 \rightarrow \text{Det} = 0 \quad (3)$$

Las expresiones (2) y (3) constituyen la base para la solución del problema. De (3) determinamos las posibles energías E , y para cada una de estas, determinamos un conjunto de coeficientes C_j que a partir de (2) nos dan el estado cuántico monoatómico para esa energía.

La molécula de H_2^+ : 1 solo e^-

Esta es la molécula más simple. Está constituida por dos protones y un electrón.



$$\begin{cases} r_1 = r_e - R_A \\ r_2 = r_e - R_B \\ R = R_B - R_A \end{cases}$$

El hamiltoniano electrónico es:

$$H^e = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}$$

Función de prueba: $|\psi^e\rangle = C_1|\varphi_1\rangle + C_2|\varphi_2\rangle$, con

$$\begin{cases} \langle r|\varphi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \\ \langle r|\varphi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r_2/a_0} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-|r-R|/a_0} \end{cases}$$

Esta función de prueba se justifica por la simetría del problema y porque cerca del uno u otro núcleo el hamiltoniano es el del átomo de hidrógeno.

Es decir, cerca de A $\frac{e^2}{r_1} \gg \frac{e^2}{r_2} \Rightarrow H^e = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}$.

Las expresiones (2) y (3) son para este problema

$$\begin{cases} (H_{11} - E)C_1 + (H_{12} - SE)C_2 = 0 \\ (H_{21} - SE)C_1 + (H_{22} - E)C_2 = 0 \end{cases} \quad (4)$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - SE \\ H_{21} - SE & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (5)$$

A partir de (5) obtenemos dos soluciones:

$$\begin{cases} E_p = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S} \leftarrow \\ E_i = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S} \leftarrow \end{cases} \quad (6)$$

siendo

$$S = \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = \frac{1}{\pi a_0^3} \int e^{-r_1/a_0} e^{-|r-R|/a_0} d\mathbf{r}_1 = \left[1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \right] e^{-R/a_0}$$

$$H_{11} = H_{22} = \left\langle \varphi_1 \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right| \varphi_1 \right\rangle - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \varphi_1 \left| \frac{1}{r_2} \right| \varphi_1 \right\rangle, \quad (7)$$

$E_0 = -13.6 \text{ eV}$

donde

$$\left\langle \varphi_1 \left| \frac{1}{r_2} \right| \varphi_1 \right\rangle = \frac{1}{\pi a_0^3} \int d\mathbf{r}_1 e^{-r_1/a_0} \frac{1}{|r_1 - R|} e^{-r_1/a_0} = \frac{1}{R} \left[1 - e^{-2R/a_0} \left(\frac{R}{a_0} + 1 \right) \right]. \quad (8)$$

Por otro lado,

$$H_{12} = H_{21} = \left\langle \varphi_2 \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right| \varphi_1 \right\rangle - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \varphi_2 \left| \frac{1}{r_2} \right| \varphi_1 \right\rangle,$$

$E_0 S$

donde

$$\left\langle \varphi_2 \left| \frac{1}{r_2} \right| \varphi_1 \right\rangle = \frac{1}{\pi a_0^3} \int d\mathbf{r}_1 e^{-|r_1 - R|/a_0} \frac{1}{|r_1 - R|} e^{-r_1/a_0} = \frac{1}{a_0} \left[1 + \frac{R}{a_0} \right] e^{-R/a_0}.$$

Puede verse que H_{11} (y H_{22}) se aproximan a la energía del átomo aislado ($-E_0$) si los núcleos se alejan. Así mismo, bajo estas condiciones $H_{12} = H_{21} = 0$ puesto que $S \approx 0$ y $\left\langle \varphi_2 \left| \frac{1}{r_2} \right| \varphi_1 \right\rangle \approx 0$.

Reemplazando E_p en la expresión (4) resulta $C_1 = C_2$, de modo que el estado cuántico correspondiente es

$$|\psi_{E_p}^e\rangle = C[|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle]$$

Normalizamos $\langle \psi_{E_p}^e | \psi_{E_p}^e \rangle = C^2[1 + 1 + 2S] = 1$, con lo cual

$$|\psi_{E_p}^e\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle].$$

Si reemplazamos E_i en (4) resulta $C_1 = -C_2$, y el estado cuántico es

$$|\psi_{E_i}^e\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} [|\varphi_1\rangle - |\varphi_2\rangle].$$

La Figura 4 representa las funciones de onda $\langle r | \psi_{E_p}^e \rangle$ y $\langle r | \psi_{E_i}^e \rangle$.

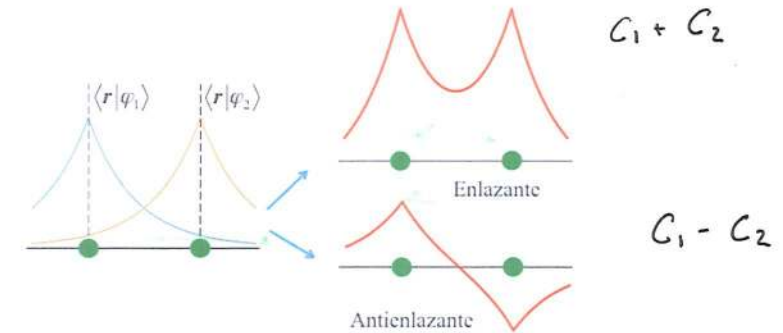


Figura 4

La energía potencial molecular $V_{nm}(R) + E_E^e(R) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + E_{p,i}(R)$ resulta:

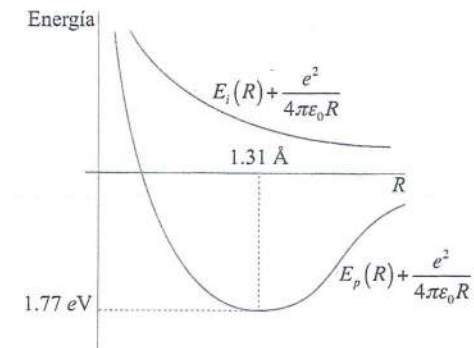
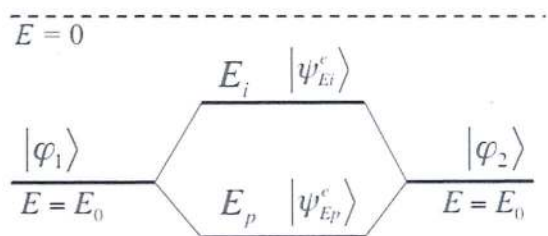


Figura 5

El estado impar $|\psi_{E_i}^e\rangle$ es inestable. Los núcleos se alejan indefinidamente. Esto está de acuerdo con el hecho de que para este estado la probabilidad de encontrar al electrón entre ambos protones es muy pequeña, de modo que no existe prácticamente apantallamiento.

Por otro lado, la energía potencial molecular para el estado par $|\psi_{E_p}^e\rangle$ presenta un mínimo que corresponde a una distancia de equilibrio. El electrón puede encontrarse con bastante probabilidad entre ambos protones, con lo cual el apantallamiento es

importante. La nube electrónica "abrazo" a ambos protones e impide que abandonen la molécula. La función de onda $\langle r | \psi_{E_p}^e \rangle$ correspondiente al nivel de menor energía se denomina orbital enlazante (bonding orbital), y la que corresponde al nivel inestable, $\langle r | \psi_{E_i}^e \rangle$ se denomina orbital antienlazante (antibonding orbital). La siguiente figura representa el diagrama de niveles de energía orbital molecular:



El diagrama se interpreta como sigue: Si los protones están lejos el electrón está en el estado $|\varphi_1\rangle$ o en el $|\varphi_2\rangle$ con energía $E = E_0 = -13.6$ eV. Al acercarse los protones para formar la molécula el estado del electrón es $|\psi_{E_p}^e\rangle$ o $|\psi_{E_i}^e\rangle$ con energía E_p o E_i respectivamente. La molécula se forma porque $E_p < E_0$.

El número de estados lógicamente no cambia. Partimos de dos estados hidrogenoides $|\varphi_1\rangle$ y $|\varphi_2\rangle$ y llegamos a otros dos estados $|\psi_{E_p}^e\rangle$ y $|\psi_{E_i}^e\rangle$.

La ocupación por parte del electrón del nivel enlazante baja la energía de la molécula y mantiene a los núcleos a la distancia de equilibrio. En cambio, cuando el nivel antienlazante es ocupado la energía aumenta y los núcleos tienden a alejarse. Puede verse que el diagrama no es simétrico en el sentido que el sistema es más antienlazante que enlazante, lo cual se debe a los denominadores $1 + S$ y $1 - S$ en las (6).

Limitación del modelo propuesto:

Desde el punto de vista experimental, la separación observada entre los protones es 1.06 Å y la energía de enlace -2.80 eV. Estos valores no concuerdan con el obtenido en el presente cálculo (Figura 5). Podemos sin embargo corregirlos introduciendo una carga efectiva en el núcleo modificando así la función de prueba. En efecto, si la carga nuclear es 1.228e se obtiene $R_{\min} = 1.06$ Å y $E_{\min} = -2.25$ eV. Veamos esto con más detalle:

Si $R \rightarrow 0 \Rightarrow S \approx 1$ y $H_{12} \approx H_{11} \Rightarrow E_p \approx H_{11}$

De la expresión (8) tenemos, desarrollando en serie la exponencial y haciendo $R \rightarrow 0$,

$$\langle \varphi_1 | \frac{1}{r_2} | \varphi_1 \rangle \approx \frac{1}{a_0}$$

LOS VALORES EXP NO CONCUERDAN
CON LOS CALCULADOS.

de modo que

$$H_{11} = E_0 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = E_0 + 2E_0 = 3E_0, \text{ puesto que } E_0 = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 2a_0}.$$

Este resultado es evidentemente incorrecto. El resultado debe ser $4E_0$, que corresponde a la energía del He⁺, es decir $E_{\text{He}^+} = z^2 E_0$. De acuerdo con esto la función de onda no

debe tender a la del H $\left(\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}\right)$ sino a la del He $\left(\frac{z^3}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-zr/a_0}\right)$ cuando $R \rightarrow 0$.

El problema se resuelve, como se mencionó antes con una elección adecuada de la función de prueba.

¿Por qué a solo hay
un e⁻¹?

$$E_p = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S}$$

$$E_i = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S}$$

SOLO NOS INTERESAN LOS RESULTADOS

La molécula de H₂

Para moléculas con más de un electrón, consideraremos el hamiltoniano de un solo electrón en el que añadimos la interacción electrón-electrón. Luego utilizamos el método CLOA en su forma más simple para obtener aproximadamente los niveles monoeléctronicos que iremos ocupando con todos los electrones respetando el principio de exclusión de Pauli. Tenemos así:

$$H' = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r-R|} + V_{ee}(r) \quad \text{con} \quad V_{ee}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|\psi(r')|^2}{|r-r'|} dr'$$

siendo $\psi(r')$ la función de onda del otro electrón en la molécula y, como antes, $|\psi_E\rangle = C_1|\varphi_1\rangle + C_2|\varphi_2\rangle$. Las ecuaciones son las mismas

$$\begin{cases} (H_{11} - E)C_1 + (H_{12} - SE)C_2 = 0 \\ (H_{21} - SE)C_1 + (H_{22} - E)C_2 = 0 \end{cases} \quad (9)$$

donde ahora los valores de H_{ij} son diferentes.

Vamos a simplificar el problema todo lo que sea razonablemente posible. No estamos interesados en el calculo riguroso de H_{ij} sino en analizar los resultados que se derivan del sistema de ecuaciones. Así tenemos que, por un lado

$$\begin{aligned} H_{11} = H_{22} = E_0 + \langle \varphi_1 | -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r-R|} + V_{ee}(r) | \varphi_1 \rangle = \\ = E_0 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int dr |\varphi_1(r)|^2 \left[-\frac{1}{|r-R|} + \int dr' \frac{|\psi(r')|^2}{|r-r'|} \right] dr = E_0 \end{aligned}$$

puesto que $-\frac{1}{|r-R|} + \int dr' \frac{|\psi(r')|^2}{|r-r'|} = 0$. Sería estrictamente 0 si el electrón 2 apantallara completamente al núcleo 2.

$$\Rightarrow H_{11} = H_{22} \approx E_0$$

Por otro lado llamamos

$$U = H_{12} = H_{21} = E_0 S + \langle \varphi_1 | -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r-R|} + V_{ee}(r) | \varphi_2 \rangle.$$

El segundo término es pequeño y por lo tanto $U < 0$ y aumenta (tiende a 0) al aumentar la separación entre núcleos.

Tenemos así

$$\begin{vmatrix} E_0 - E & -|U| - SE \\ -|U| - SE & E_0 - E \end{vmatrix} = 0.$$

Según (3)

Cuando es $U < 0$? Solo en orbitales s?

Las expresiones que resultan son ahora

$$\begin{cases} E_p = \frac{-|E_0| - |U|}{1+S} \\ E_i = \frac{-|E_0| + |U|}{1-S} \end{cases} \Rightarrow E_p < E_i,$$

y reemplazando E_p y E_i en las ecuaciones (9) llegamos a

$$\begin{cases} E_p \rightarrow C_1 = C_2 \\ E_i \rightarrow C_1 = -C_2 \end{cases}$$

lo que da lugar a los orbitales enlazantes y antienlazantes que se describen en la Figura 4 y, si incluimos en el hamiltoniano la energía de repulsión entre núcleos $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$,

resulta la energía potencial molecular de la Figura 5. Además, el diagrama de niveles de energía orbital molecular es, como en la molécula de H₂⁺, más antienlazante que enlazante. La suma de las energías de los dos átomos aislados es $-2E_0$. En la molécula de H₂ los dos electrones ocupan el nivel más bajo, con energía E_p , la cual es más favorable energéticamente. Por eso se forma la molécula de H₂. El estado cuántico de los dos electrones será $\psi_p(1)\psi_p(2)[+-] - [-+]$ debidamente normalizado.

¿Puede ser $U > 0$? La respuesta es sí, y ocurre cuando combinamos orbitales p. Veamos cómo es esto:

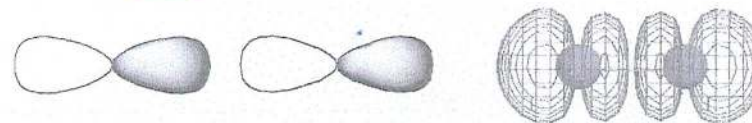
En este caso tendríamos

$$\begin{cases} E_p = \frac{-|E_0| + |U|}{1+S} \\ E_i = \frac{-|E_0| - |U|}{1-S} \end{cases} \Rightarrow E_p > E_i$$

Como antes, reemplazando E_p y E_i en las ecuaciones (9) llegamos a

$$\begin{cases} E_p \rightarrow C_1 = C_2 \\ E_i \rightarrow C_1 = -C_2 \end{cases}$$

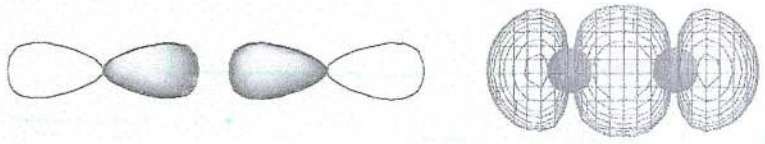
Pero ahora si $C_1 = C_2$ tenemos lo siguiente:



que corresponde al orbital molecular antienlazante. En cambio si $C_1 = -C_2$ resulta

↑
Porque en este caso ψ_p
 $E_p > E_i$

RESULTADOS

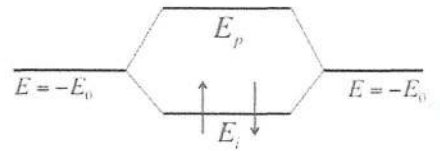


que es el enlazante.

Por otro lado, en este caso $S < 0$, de modo que tenemos

$$\left. \begin{aligned} E_p &= \frac{-|E_0| + |U|}{1 - |S|} \\ E_i &= \frac{-|E_0| - |U|}{1 + |S|} \end{aligned} \right\}$$

de modo que el diagrama de niveles de energía orbital molecular continúa siendo más antienlazante que enlazante.



E_0 es ahora la energía de los átomos aislados en el primer nivel excitado. *Porque estamos hablando del orbital p.*

Orbitales moleculares homonucleares. Notación espectroscópica:

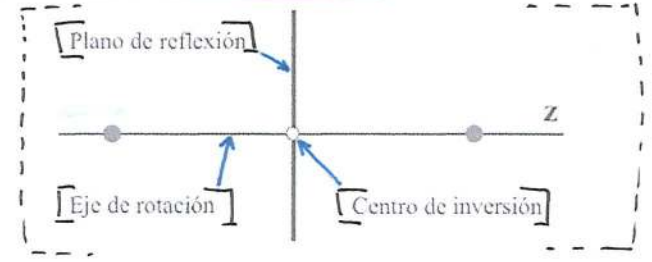
Para una molécula formada por dos átomos iguales la línea que los une (que hacemos coincidir con el eje z) es un eje de simetría de revolución. Esto significa que el potencial V creado por los dos protones, y consecuentemente el hamiltoniano H del electrón, no depende del ángulo de giro φ en torno a z . Por lo tanto H va a conmutar con cualquier función de φ , en particular con el operador $L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$. Podemos entonces encontrar un conjunto de autoestados de H que son a su vez autoestados de L_z , y que vamos a etiquetar mediante el número cuántico m característico del autovalor $m\hbar$ de L_z .

El potencial V también es invariante ante una reflexión sobre cualquier plano que contenga al eje z . Sin embargo esta operación cambia un autoestado de L_z con autovalor $m\hbar$ en un autoestado de L_z con autovalor $-m\hbar$, dado que se invierte el sentido de giro. Por lo tanto el estado estacionario será etiquetado por $|m|$.

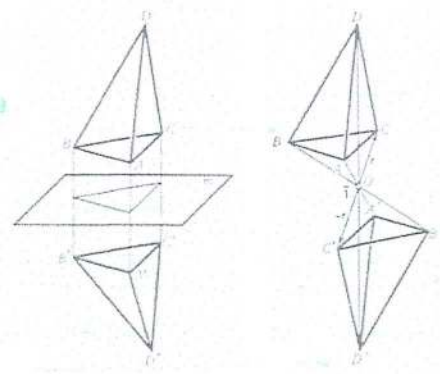
En la llamada **Notación Espectroscópica** designamos en primera instancia los orbitales moleculares como se indica en la siguiente tabla, en la que aparecen también los orbitales que corresponden a esos valores de $|m|$.

$ m $	Símbolo	Orbitales
0	σ	s, p_z, d_{z^2}
1	π	p_x, p_y, d_{xz}, d_{yz}
2	δ	$d_{x^2-y^2}, d_{xy}$

Por otro lado tenemos en cuenta la **simetría** del problema. Una molécula homonuclear biatómica tiene los siguientes elementos de simetría:



La siguiente figura ilustra la diferencia entre las operaciones de reflexión e inversión. Brevemente, se refleja por un plano; se invierte por un punto.



A partir de aquí hay que analizar cuales de estos elementos de simetría tiene el orbital molecular. En base a esto se define lo siguiente:

- a) Si la inversión es una operación de simetría, entonces decimos que el orbital es par, y se agrega la letra g (*gerade*).
- b) Si la inversión no es una operación de simetría, entonces decimos que el orbital es impar, y se agrega la letra u (*ungerade*).

MOLECULA HOMONUCLEAR: formada por 2 at. iguales



- c) Si la reflexión es una operación de simetría, entonces el orbital es enlazante.
- d) Si la reflexión es no una operación de simetría, entonces el orbital es antienlazante, y se agrega un asterisco *.

La Figura 6 representa los casos que pueden darse en orbitales moleculares homonucleares que resultan de la combinación de orbitales s y p.

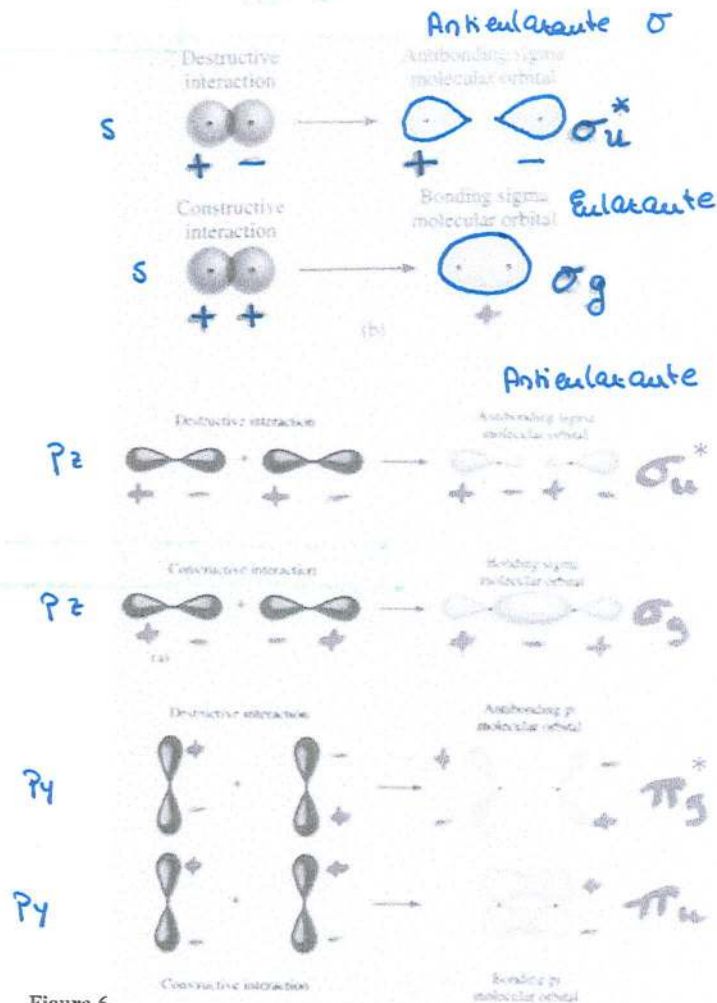


Figura 6

Moléculas heteronucleares: FORMADA POR AT. DIFERENTES.

La molécula de **LiH**:

Vamos a ver un ejemplo simple de molécula formada por dos átomos distintos, en este caso H y Li. Partimos del mismo hamiltoniano que para la molécula de H₂:

$$H^e = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r-R|} + V_{ee}(r) \quad \text{con} \quad V_{ee}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|\psi(r')|^2}{|r-r'|} dr'$$

y ahora planteamos la CLOA en la forma

$$\psi(r) = a\phi_H(r) + b\phi_{Li}(r),$$

donde $\phi_H(r)$ y $\phi_{Li}(r)$ son orbitales 1s y 2s respectivamente. Esto significa que asumimos que los dos electrones 1s de Li no intervendrán en el enlace.

El sistema de ecuaciones (2) es por lo tanto

$$\begin{cases} (H_{HH} - E)a + (H_{HLi} - SE)b = 0 \\ (H_{LiH} - SE)a + (H_{LiLi} - E)b = 0 \end{cases}$$

Para simplificar hacemos $S \approx 0$, $H_{HH} = E_H$, $H_{LiLi} = E_{Li}$.

Siendo E_H y E_{Li} las que corresponden a los átomos aislados, y por otro lado

$$H_{HLi} = H_{LiH} = \langle \phi_H | H^e | \phi_{Li} \rangle = U \quad \text{con} \quad U < 0$$

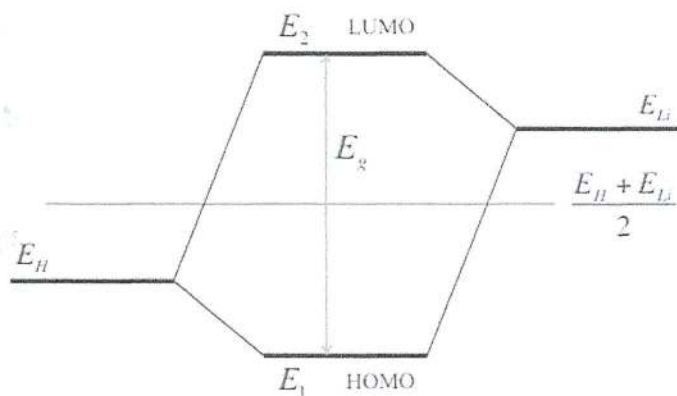
consecuentemente con el hecho de tratarse de orbitales tipo s, E_H , E_{Li} y U son datos del problema. El sistema de ecuaciones es entonces

$$\begin{cases} (E_H - E)a + Ub = 0 \\ Ua + (E_{Li} - E)b = 0 \end{cases} \quad (10)$$

y por lo tanto

$$\begin{aligned} & \begin{vmatrix} E_H - E & U \\ U & E_{Li} - E \end{vmatrix} = 0 \\ & = \begin{cases} E_1 = \frac{E_H + E_{Li}}{2} - \sqrt{\left(\frac{E_H - E_{Li}}{2}\right)^2 + U^2} \\ E_2 = \frac{E_H + E_{Li}}{2} + \sqrt{\left(\frac{E_H - E_{Li}}{2}\right)^2 + U^2} \end{cases} \end{aligned}$$

Con lo que el diagrama de energía orbital molecular es el siguiente



LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital.

Definimos ahora

$$E_m = \frac{E_H + E_{Li}}{2} \quad \text{y} \quad \Delta^2 = (E_H - E_{Li})^2,$$

con lo que

$$E_1 = E_m - \frac{1}{2}\sqrt{\Delta^2 + (2U)^2} \quad \text{y} \quad E_2 = E_m + \frac{1}{2}\sqrt{\Delta^2 + (2U)^2}$$

Definimos también

$$E_g = E_2 - E_1 = \sqrt{\Delta^2 + (2U)^2} \quad \Rightarrow \quad E_g^2 = \Delta^2 + (2U)^2$$

$$\therefore 1 = \left(\frac{\Delta}{E_g}\right)^2 + \left(\frac{2U}{E_g}\right)^2 = \alpha_p^2 + \alpha_c^2$$

$$\alpha_p = \frac{|\Delta|}{\sqrt{\Delta^2 + (2U)^2}} \quad \text{es la polaridad.}$$

$$\alpha_c = \frac{2|U|}{\sqrt{\Delta^2 + (2U)^2}} \quad \text{es la covalencia.}$$

$$\alpha_c^2 = 1 - \alpha_p^2$$

Vamos ahora a determinar los estados cuánticos del electrón para el nivel de energía fundamental E_1 .

Para esto reemplazamos E_1 en la primera de las ecuaciones (10):

$$(E_H - E_1)a + Ub = 0 \quad \rightarrow \quad (E_H - E_1)a - |U|b = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{a}{b} = \frac{|U|}{E_H - E_1}$$

$$E_H - E_1 = E_H - E_m + \frac{1}{2}\sqrt{\Delta^2 + (2U)^2} = -\frac{\Delta}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\Delta^2 + (2U)^2}$$

$$\Rightarrow \frac{a}{b} = \frac{|U|}{-\frac{\Delta}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\Delta^2 + (2U)^2}} = \frac{\frac{2|U|}{\sqrt{\Delta^2 + (2U)^2}}}{-\frac{|\Delta|}{\sqrt{\Delta^2 + (2U)^2}} + 1} = \frac{\alpha_c}{1 - \alpha_p}$$

$$\Rightarrow \frac{a^2}{b^2} = \frac{\alpha_c^2}{(1 - \alpha_p)^2} = \frac{1 - \alpha_p^2}{(1 - \alpha_p)^2} = \frac{(1 - \alpha_p)(1 + \alpha_p)}{(1 - \alpha_p)^2} = \frac{1 + \alpha_p}{1 - \alpha_p}$$

De modo que llegamos a

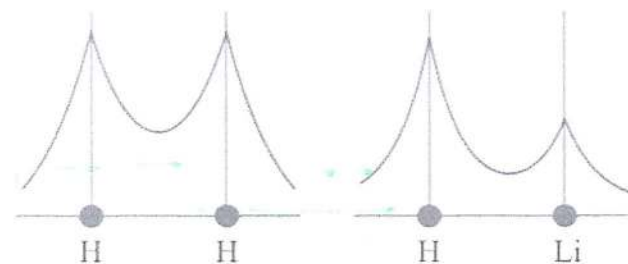
$$\psi = C \left[\sqrt{1 + \alpha_p} \phi_H + \sqrt{1 - \alpha_p} \phi_{Li} \right]$$

y normalizando

$$\psi = \sqrt{\frac{1 + \alpha_p}{2}} \phi_H + \sqrt{\frac{1 - \alpha_p}{2}} \phi_{Li}$$

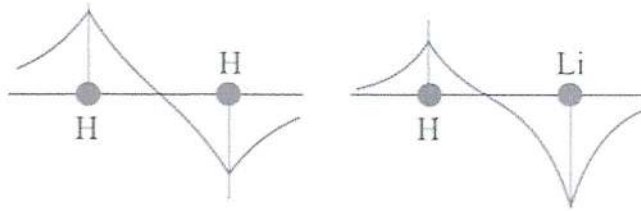
Resulta por lo tanto que el electrón está preferentemente ubicado en el H, es decir, el H es el más electronegativo.

El orbital enlazante es el siguiente, donde se presenta también el de la molécula de H_2 para su comparación.



Para obtener el orbital antienlazante reemplazamos E_2 en la primera de las ecuaciones (10). Llegamos a

$$\psi = \sqrt{\frac{1 - \alpha_p}{2}} \phi_H - \sqrt{\frac{1 + \alpha_p}{2}} \phi_{Li}$$



En este caso el electrón está preferentemente ubicado en el Li.

Hay una transición continua entre covalencia y polaridad. Así pasamos de un enlace puramente covalente como en la molécula de H_2 o sólidos covalentes como el C, Si, Ge, a enlaces casi puramente polares (iónicos) como el NaCl. En la Figura 7 se explica desde el punto de vista energético la formación de la molécula de NaCl en estado gaseoso.

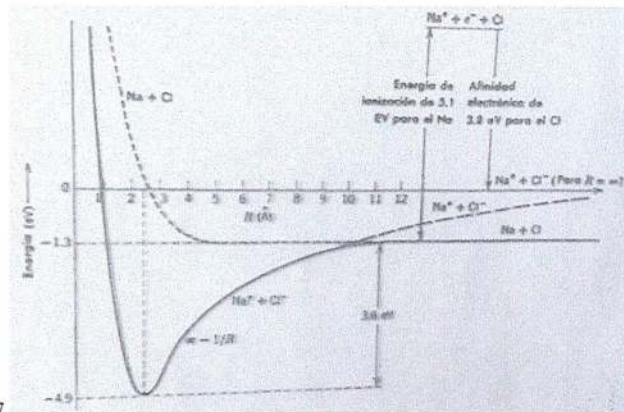
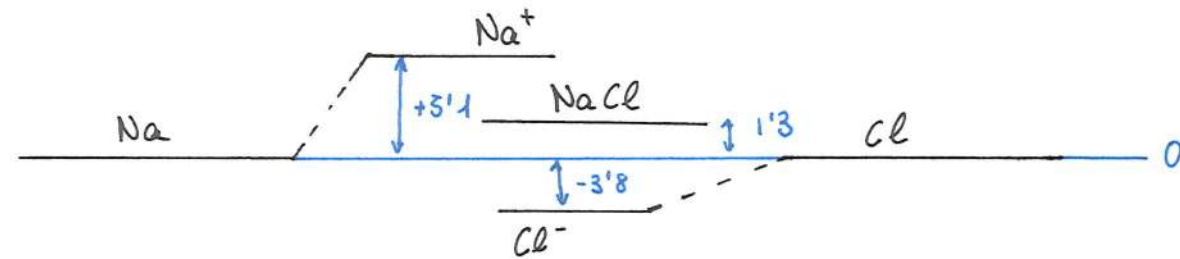


Figura 7

FORMACIÓN DE NaCl

Fijamos el cero de energía en la configuración en que los iones Na^+ y Cl^- se encuentran infinitamente separados. Para esto se debió extraer el electrón $3s^1$ del Na, lo cual requiere un trabajo de 5.1 eV, y completar con éste el orbital $3p$ del Cl, con lo que se ganan -3.8 eV (es el valor de la afinidad electrónica del Cl). De modo que se ha ganado una energía neta de 1.3 eV con respecto a los dos elementos neutros. Al acercarse los iones la energía disminuye (se hace cada vez más negativa) debido a su atracción coulombiana hasta un mínimo (-4.9 eV para $R = 2.3 \text{ \AA}$) a partir del cual aumenta al ganar importancia la repulsión nuclear. La línea de trazos (Na+Cl) representa la energía de interacción entre ambos átomos neutros. Es evidente que la molécula de NaCl existe debido a la transferencia de carga.

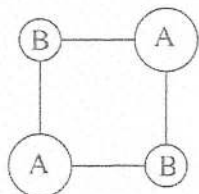
Explicación



↑
 Esta claro que la molécula es más estable que los núcleos por separado
 ↳ ¿Cloro?

La figura representa una molécula formada por dos átomos A y dos átomos B en los vértices de un cuadrado. Consideraremos los orbitales moleculares monoeléctricos formados mediante la combinación lineal de orbitales atómicos 1s:

$$\psi = C_1\phi_A + C_2\phi_B + C_3\phi_A + C_4\phi_B$$



Despreciando el solapamiento entre estos orbitales atómicos, y asumiendo que los elementos no diagonales del hamiltoniano son nulos a excepción de $\langle \phi_A | H | \phi_B \rangle = -|U|$, resulta que las posibles energías E del electrón en la molécula son los siguientes:

$$E_1 = \varepsilon - \sqrt{\Delta^2 + 4U^2}, \quad E_2 = \varepsilon + \sqrt{\Delta^2 + 4U^2}, \quad E_3 = E_A, \quad E_4 = E_B,$$

siendo

$$\left. \begin{array}{l} E_A : \text{energía del electrón en un orbital } \phi_A \\ E_B : \text{energía del electrón en un orbital } \phi_B \end{array} \right\} \text{ con } E_A < E_B,$$

$$\varepsilon = \frac{E_A + E_B}{2} \quad \text{y} \quad \Delta = \frac{E_A - E_B}{2}$$

Se pide:

- Representar el diagrama de niveles en función de $|U|$ partiendo de $|U|=0$.
- Demostrar que si $E=E_3$ o $E=E_4$ el electrón solo puede encontrarse en los átomos A o B respectivamente, dando lugar a estados antienlazantes.
- Definir la polaridad α_p y la covalencia α_c en términos de $|\Delta|$ y $|U|$.
- Expresar el estado cuántico normalizado del electrón en la molécula para el nivel fundamental. Representar el orbital molecular a lo largo de una línea AB. ¿Dónde es más probable encontrar al electrón si todos los átomos son iguales y, por lo tanto, $E_A = E_B$? Razonar la respuesta.
- Repetir el apartado d) para el nivel de mayor energía.

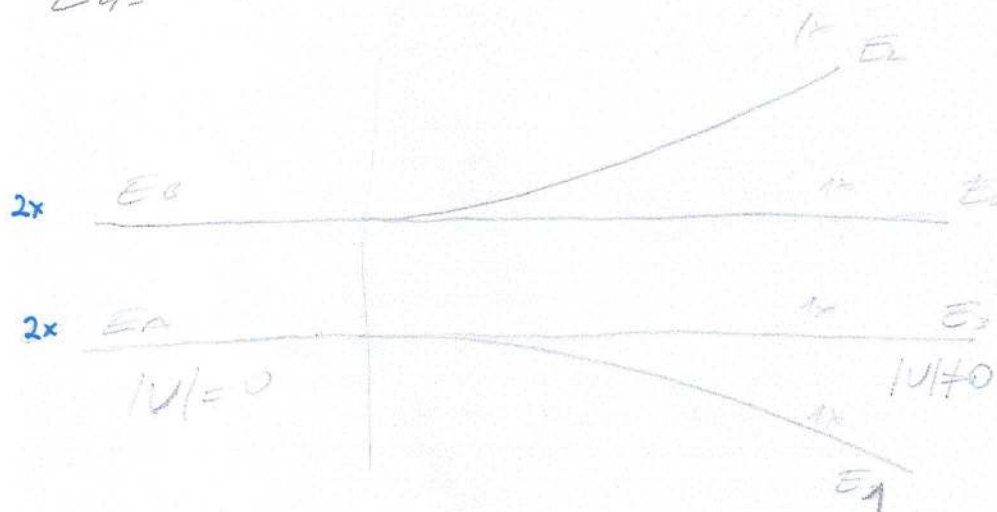
$$\begin{cases} C_1(E_A - E) - C_2|U| - C_4|U| = 0 & (1) \\ -C_1|U| + C_2(E_B - E) - C_3|U| = 0 & (2) \\ -C_2|U| + C_3(E_A - E) - C_4|U| = 0 & (3) \\ -C_1|U| - C_3|U| + C_4(E_B - E) = 0 & (4) \end{cases}$$

$$E_1 = \varepsilon - \sqrt{\Delta^2 + 4U^2}$$

$$E_2 = \varepsilon + \sqrt{\Delta^2 + 4U^2}$$

$$E_3 = E_A$$

$$E_4 = E_B$$



$$\text{Si } E \neq E_A \text{ y } E \neq E_B \Rightarrow \begin{cases} C_2 = C_4 \\ C_1 = C_3 \end{cases}$$

$$\text{Si } E = E_A$$

$$① \rightarrow C_2 = -C_4$$

$$① - ④ \rightarrow C_2 - C_4 = 0 \Rightarrow C_2 = C_4$$

$$\Rightarrow \boxed{C_2 = C_4 = 0}$$

$$② \text{ y } ④ \rightarrow \boxed{C_1 = -C_3}$$

$$\Rightarrow \Psi = C[\psi_{A1} - \psi_{A2}] = \boxed{\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{A1} - \psi_{A2}]}$$

$$\text{Si } E = E_B$$

$$② \rightarrow C_1 = -C_3$$

$$② - ③ \rightarrow C_1 - C_3 = 0 \Rightarrow C_1 = C_3$$

$$\Rightarrow \boxed{C_1 = C_3 = 0}$$

$$① \text{ y } ③ \rightarrow \boxed{C_2 = -C_4}$$

$$\Psi = C[\psi_{B1} - \psi_{B2}] = \boxed{\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{B1} - \psi_{B2}]}$$

$$E_f = E_2 - E_1 = 2\sqrt{\Delta^2 + 4U^2}$$

$$E_f^2 = 4[\Delta^2 + 4U^2] = 4\Delta^2 + 16U^2$$

$$1 = \frac{4\Delta^2}{E_f^2} + \frac{16U^2}{E_f^2}$$

$$\alpha_p = \frac{2|\Delta|}{E_f} \quad \alpha_c = \frac{4|U|}{E_f}$$

$$\boxed{\alpha_p = \frac{|\Delta|}{\sqrt{\Delta^2 + 4U^2}}}$$

$$\boxed{\alpha_c = \frac{2|U|}{\sqrt{\Delta^2 + 4U^2}}}$$

$$\text{Si } E \neq E_A \text{ y } E \neq E_B \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \begin{cases} ① \text{ y } ③ \rightarrow \boxed{C_1 = C_3} \\ ② \text{ y } ④ \rightarrow \boxed{C_2 = C_4} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \Psi = C_1[\psi_{A1} + \psi_{A2}] + C_2[\psi_{B1} + \psi_{B2}]$$

$$E = E_1$$

$$E = E_1$$

$$D) C_1(E_A - E_1) - 2C_2|U| = 0$$

$$E_A - E_1 = E_A - \frac{E_A + E_B}{2} + \sqrt{\quad} =$$
$$= \frac{E_A - E_B}{2} + \sqrt{\quad} = -|\Delta| + \sqrt{\Delta^2 + 4U^2}$$

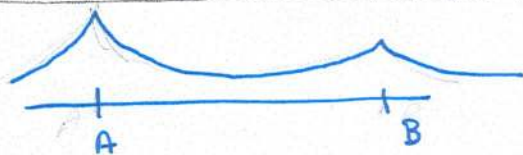
$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{E_A - E_1}{2|U|} = \frac{-|\Delta| + \sqrt{\quad}}{2|U|} =$$

$$= \frac{-\frac{|\Delta|}{\sqrt{\quad}} + 1}{\frac{2|U|}{\sqrt{\quad}}} = \frac{1 - \alpha_p}{\alpha_c}$$

$$\frac{C_2^c}{C_1^c} = \frac{(1 - \alpha_p)^2}{1 - \alpha_p^2} = \frac{1 - \alpha_p}{1 + \alpha_p}$$

$$\Psi = C \left[\sqrt{1 + \alpha_c} [l_{a1} + l_{a2}] + \sqrt{1 - \alpha_c} [l_{b1} + l_{b2}] \right]$$

$$\Psi = \frac{1}{2} \sqrt{1 + \alpha_c} [l_{a1} + l_{a2}] + \frac{1}{2} \sqrt{1 - \alpha_c} [l_{b1} + l_{b2}]$$



$$E = E_2$$

$$D) C_1(E_A - E_2) - 2C_2|U| = 0$$

$$E_A - E_2 = E_A - \frac{E_A + E_B}{2} - \sqrt{\quad} = -|\Delta| - \sqrt{\quad}$$

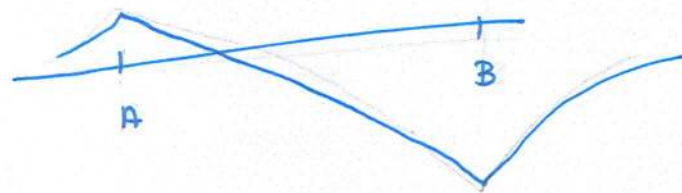
$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{E_A - E_2}{2|U|} = \frac{-|\Delta| - \sqrt{\quad}}{2|U|} =$$

$$= \frac{-\frac{|\Delta|}{\sqrt{\quad}} - 1}{\frac{2|U|}{\sqrt{\quad}}} = -\frac{1 + \alpha_p}{\alpha_c}$$

$$\frac{C_2^c}{C_1^c} = \frac{(1 + \alpha_p)^2}{1 - \alpha_p^2} = \frac{1 + \alpha_p}{1 - \alpha_p}$$

$$\Psi = C \left[\sqrt{1 - \alpha_c} [l_{a1} + l_{a2}] - \sqrt{1 + \alpha_c} [l_{b1} + l_{b2}] \right]$$

$$\Psi = \frac{1}{2} \sqrt{1 - \alpha_c} [l_{a1} + l_{a2}] - \frac{1}{2} \sqrt{1 + \alpha_c} [l_{b1} + l_{b2}]$$



si los electrones son iguales $\Rightarrow \psi = \dots$

$$D=0 \Rightarrow \begin{cases} E_1 = E_A - 2|V| \\ E_2 = E_A + 2|V| \\ E_3 = E_A = E_B \end{cases}$$

$$C_1 = C_3 \quad \& \quad C_2 = C_4$$

$$C_1(E_A - E) - 2C_1|V| = 0 \quad \leftarrow \textcircled{1}$$

$$-2C_1|V| + C_2(E_A - E) = 0 \quad \leftarrow \textcircled{2}$$

$$\text{Si } E = E_A$$

$$2C_1|V| - 2C_2|V| = 0 \Rightarrow C_1 = C_2$$

$$\Rightarrow C_1 = C_2 = C_3 = C_4$$

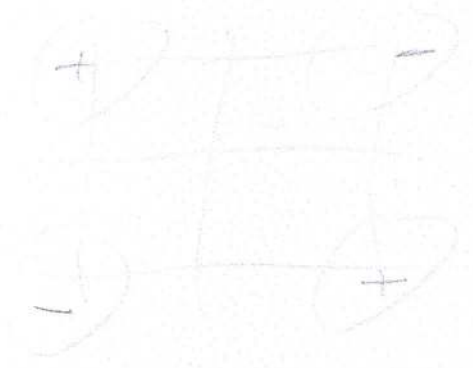
$$\psi = C[\psi_{A1} + \psi_{B1} + \psi_{A2} + \psi_{B2}]$$



$(E = E_1) \rightarrow$ d' No lo hemos evaluado
yo?

$$-2C_1|V| - 2C_2|V| = 0 \Rightarrow C_1 = -C_2$$

$$\Rightarrow C_1 = C_3 = -C_2 = -C_4$$



El problema nuclear:

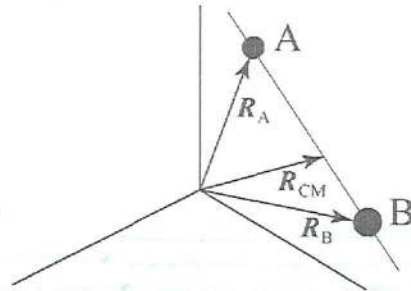
Vamos a limitar nuestro estudio al caso simple de una molécula diatómica. El hamiltoniano nuclear es:

$$H^n = T_n(R_\alpha) + V_m(R_\alpha) + E^e(R_\alpha),$$

siendo la correspondiente ecuación de autovalores:

$$H^n \psi_{E_v}^n(R_\alpha) = E_{E_v}^n \psi_{E_v}^n(R_\alpha).$$

Utilizaremos como variables la posición relativa entre los átomos y la coordenada del centro de masa de la molécula:



$$\begin{cases} R = R_B - R_A \\ R_{CM} = \frac{1}{2}(R_B + R_A) \end{cases}$$

Consideremos ahora, para simplificar, una molécula con dos átomos iguales. En términos de R_{CM} y R , H^n queda expresando como

$$H^n = -\frac{\hbar^2}{2M} \left[\frac{1}{2} \nabla_{CM}^2 + 2 \nabla^2 \right] + \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + E^e(R) = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2(2M)} \nabla_{CM}^2}_{T_{CM}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2\left(\frac{M}{2}\right)} \nabla^2}_{T_{rel}} + \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + E^e(R)$$

$$\Rightarrow \psi_{E_v}^n(R_\alpha) = \psi^{CM}(R_{CM}) \psi_{E_v}^{rel}(R)$$

siendo
$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2(2M)} \nabla_{CM}^2 \psi^{CM}(R_{CM}) = E^{CM} \psi^{CM}(R_{CM}) \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2\left(\frac{M}{2}\right)} \nabla^2 + \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + E^e(R) \right] \psi_{E_v}^{rel}(R) = E_{E_v}^{rel} \psi_{E_v}^{rel}(R) \end{cases}$$

La energía es $E_{E_v} = E^{CM} + E_{E_v}^{rel}$.

La ecuación del centro de masas tiene como solución ondas planas $e^{ik \cdot R_{CM}}$ y energías $\frac{\hbar^2 k^2}{2(2M)}$ en un espectro continuo. No tiene ningún interés.

Por otro lado, el hamiltoniano relativo es un hamiltoniano de fuerzas centrales. Corresponde a una partícula de masa $M/2$ que se encuentra a una distancia R del centro de fuerzas. Vamos a expresarlo como la suma de una componente rotacional y una vibracional. Para esto comenzamos expresando el laplaciano en coordenadas esféricas:

$$\begin{aligned} \nabla^2 &= \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{R^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{R^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \\ &= \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{L^2}{R^2 \hbar^2}, \end{aligned}$$

de modo que
$$T_{rel} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\left(\frac{M}{2}\right)} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right)}_{T_{rod}} + \frac{1}{R^2} \frac{L^2}{\hbar^2}.$$

Aproximando ahora $\frac{L^2}{MR^2} \approx \frac{L^2}{MR_0^2}$, siendo R_0 la distancia de equilibrio entre núcleos, resulta

$$\left[\underbrace{T_{rod} + \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + E^e(R)}_{H_{vib}} + \frac{L^2}{MR_0^2} \right] \psi_{E_v}^{rel}(R) = E_{E_v}^{rel} \psi_{E_v}^{rel}(R)$$

Esta expresión implica que podemos expresar $\psi_{E_v}^{rel}(R)$ en la forma

$$\psi_{E_v}^{rel}(R) = \psi_v^{vib}(R) \psi^{rot}(\theta, \varphi),$$

siendo
$$\left[T_{rot} + \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + E^e(R) \right] \psi_v^{vib}(R) = E_v^{vib} \psi_v^{vib}(R)$$

y
$$\frac{1}{2I} L^2 \psi_{JM}^{rot}(\theta, \varphi) = E_{JM}^{rot} \psi_{JM}^{rot}(\theta, \varphi), \quad \text{con } E_{JM}^{rot} = \frac{1}{2I} J(J+1) \hbar^2 \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

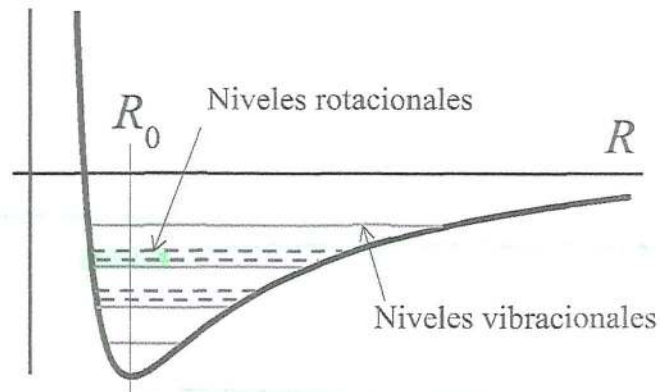
Para tratar la parte vibracional utilizamos la aproximación armónica, consistente en desarrollar en serie $\frac{Z^2 e^2}{R} + E^e(R)$ alrededor de R_0 hasta orden 2:

$$\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + E^e(R) = \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} + E^e(R_0) + \frac{1}{2} k (R - R_0)^2$$

Con lo que la energía vibracional es

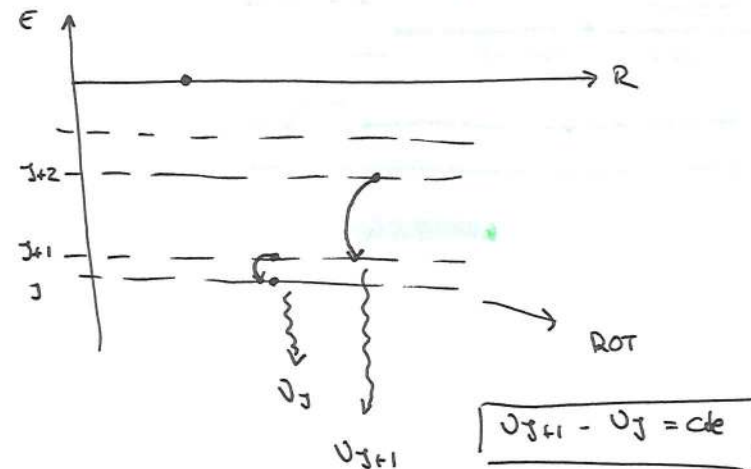
$$E_v^{vib} = \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} + E^e(R_0) + \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega, \quad \text{con } \omega = \sqrt{\frac{k}{M/2}}$$

Las funciones de onda son las que corresponden a un oscilador armónico de esas características, centrado en R_0 . La energía total para el movimiento relativo entre los núcleos es $E_v^{tot} = E_{JM}^{rot} + E_v^{vib}$. La separación entre niveles vibracionales está en el rango del infrarrojo. Por otro lado, para los niveles rotacionales la separación corresponde a las microondas.



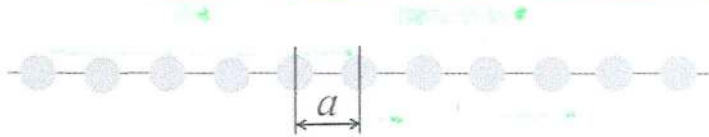
ROTACIONAL \rightarrow MICROONDAS

VIBRACIONAL \rightarrow INFRARROJOS.



Introducción a la teoría de bandas. Aproximación tight-binding:

Vamos a hacer una breve introducción al estudio de los **estados electrónicos en un sólido cristalino unidimensional**. En la llamada aproximación **tight-binding** (enlace fuerte) representamos al **sólido cristalino mediante un cadena lineal de N átomos iguales** (con N grande) **separados por una distancia a que denominamos parámetro de red.**



Tenemos así una **molécula de N átomos**, por lo tanto de longitud Na , sobre la que **aplicamos el método de combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA)**. Se trata, como siempre de **resolver el sistema de N ecuaciones**

$$\sum_j (H_{ij} - S_{ij}E) C_j = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (1)$$

para determinar las posibles energías E y, para cada una de ellas, el conjunto de coeficientes C_j .

Consideramos que el solapamiento es despreciable, es decir, **$S_{ij} = 0$ si $i \neq j$** . De este modo el sistema de ecuaciones (1) pasa a ser una **ecuación de autovalores:**

$$\begin{bmatrix} H_{11} - E & H_{12} & H_{13} & \dots & H_{1N} \\ H_{21} & H_{22} - E & H_{23} & \dots & H_{2N} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} - E & \dots & H_{3N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} & H_{N2} & H_{N3} & \dots & H_{NN} - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ \vdots \\ C_N \end{bmatrix} = 0$$

Además consideramos que **solo hay interacción entre primeros vecinos**

$$\Rightarrow H_{ij} \neq 0 \text{ solo si } j = i \pm 1$$

Llamamos

$$\begin{cases} H_{ii} = \alpha \\ H_{i,i+1} = H_{i+1,i} = \beta < 0 \end{cases}$$

con lo que la ecuación de autovalores se reduce a

$$\begin{bmatrix} \alpha & \beta & 0 & \dots & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & \dots & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \beta & \alpha \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ \vdots \\ C_N \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ \vdots \\ C_N \end{bmatrix} \quad (2)$$

Se trata así de **diagonalizar la matriz tridiagonal de $N \times N$ de la ecuación (2)**. Haciendo esto obtenemos para cada uno de los N autovalores E el correspondiente **autovector $[C_1, C_2, C_3, \dots, C_N]$** , lo que nos permitirá **construir el estado cuántico**

$$\psi = \sum_{i=1}^N C_i \varphi_i(x_i) \quad (3)$$

Estamos considerando un **único orbital por átomo y, por supuesto, el mismo para todos los átomos, por lo tanto**

$$\varphi_i(x_i) = \varphi(x - ia) \quad (4)$$

Apéndice:

Autovalores de la matriz tridiagonal:

Tenemos

$$\begin{bmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & \dots & \dots \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & \dots & \dots \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_1 \\ \vdots \\ v_{p-1} \\ v_p \\ v_{p+1} \\ \vdots \\ v_N \end{bmatrix} = \lambda \begin{bmatrix} v_1 \\ \vdots \\ v_{p-1} \\ v_p \\ v_{p+1} \\ \vdots \\ v_N \end{bmatrix}$$

de modo que

$$\lambda v_p = \beta v_{p-1} + \alpha v_p + \beta v_{p+1} \quad (A 1)$$

Esta es la ecuación de la cual obtendremos los autovalores y autovectores de la matriz tridiagonal. Pero antes llamamos la atención sobre el siguiente punto, muy importante:

¿Qué ocurre con el **primer y último átomo?**

Es evidente que para éstos la ecuación anterior no se cumple puesto que, a diferencia de los demás, solo tienen un único primer vecino. Esto se resuelve mediante las llamadas condiciones de contorno de Born-von Karman, o condiciones de contorno periódicas. En nuestro caso simple de cadena unidimensional consiste en asumir que la cadena se cierra sobre sí misma. De modo que los átomos primero y último están sometidos a las mismas condiciones que todos los demás. Además, ahora tenemos simetría de traslación, dado que podemos desplazar la cadena a la derecha o a la izquierda un número entero de parámetros de red y tendremos lo mismo. En un sólido en tres dimensiones las condiciones de contorno periódicas permiten hacer predicciones sobre propiedades del bulk sin tener en cuenta el efecto de la superficie.

Por lo tanto la (A 1) se cumple para cualquier trio de átomos consecutivos. La escribimos en la forma

$$\left(\frac{\lambda - \alpha}{\beta}\right) v_p = v_{p-1} + v_{p+1},$$

y proponemos como solución

$$v_p = e^{ip\phi} \quad (A 2)$$

Reemplazando tenemos

$$\begin{aligned} \left(\frac{\lambda - \alpha}{\beta}\right) e^{ip\phi} &= e^{i(p-1)\phi} + e^{i(p+1)\phi} = e^{ip\phi} 2 \cos \phi \\ \Rightarrow \lambda &= \alpha + 2\beta \cos \phi \end{aligned} \quad (A 3)$$

→ p en la (A 2) designa las diferentes componentes de un dado autovector.

→ ϕ en la (A 3) designa diferentes autovalores, y por lo tanto diferentes autovectores.

Volvemos entonces a nuestra cadena lineal de átomos. De (3) y (4) tenemos que

$$\psi = \sum_{i=1}^N C_i \varphi_i(x_i) = \sum_{p=1}^N v_p \varphi(x - pa) = \sum_{p=1}^N e^{ip\phi} \varphi(x - pa).$$

Sin perder generalidad expresamos la fase ϕ en la forma $\phi = ka$, donde k tiene obviamente dimensiones de 1/longitud.

Así, k designa las diferentes energías:

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos ka = \alpha - 2|\beta| \cos ka \quad (5)$$

y los diferentes estados cuánticos:

$$\psi_k(x) = \sum_{p=1}^N e^{ikpa} \varphi(x - pa). \quad (6)$$

De las expresiones (5) y (6) resulta que E_k y $\psi_k(x)$ son funciones periódicas de k con período $\frac{2\pi}{a}$. De modo que solo tiene sentido considerar valores de k comprendidos en un intervalo de ancho $\frac{2\pi}{a}$, que elegimos $\left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$.

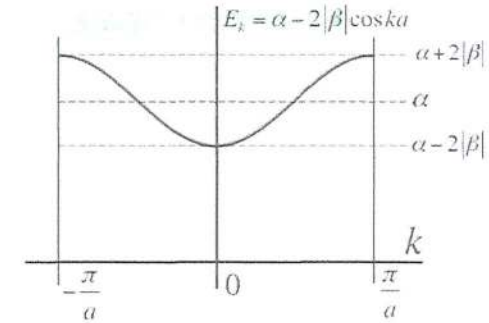


Figura 1

La Figura 1 representa la energía E_k en función de k . Las posibles energías están comprendidas en el intervalo $[\alpha - 2|\beta|, \alpha + 2|\beta|]$, resultando así una banda de energía cuyo ancho $4|\beta|$ es proporcional a la intensidad del acoplamiento β . Llegamos entonces al resultado esencial de que la simetría de traslación que caracteriza a la cadena lineal (teniendo en cuenta las condiciones de contorno periódicas) da lugar a bandas de energía. La banda de la Figura 1 es la banda s porque resulta de hacer CLOA con orbitales s , debido a lo cual consideramos $\beta < 0$.

Si partimos de orbitales atómicos correspondientes a niveles excitados obtendremos bandas a energías más altas, separadas por bandas prohibidas. En la Figura 2 se representa E_k para dos bandas simultáneas, la azul es una banda s como la que hemos visto, la roja es una banda p , que resulta de combinar orbitales p , de modo que ahora $\beta > 0$, con lo cual $E_k = \alpha_p + 2|\beta| \cos ka$.

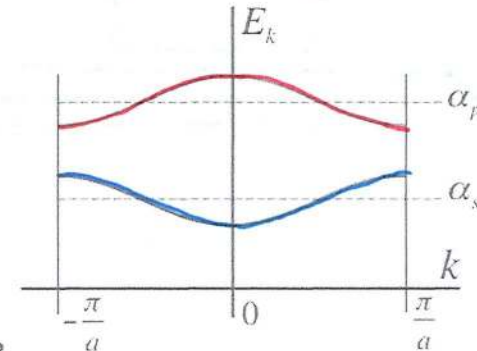


Figura 2

Posibles valores de k :

Las condiciones de contorno de Born-von Karman implican que la función de onda del electrón en un dado punto x es la misma que en $x + Na$ (la cadena se cierra sobre sí misma). Por lo tanto

$$\psi_k(x + Na) = \psi_k(x).$$

Tenemos entonces

$$\begin{aligned} \psi_k(x + Na) &= \sum_{p'=1}^N e^{ikp'a} \varphi(x + Na - p'a) = \\ &= e^{ikNa} \sum_{p'=1}^N e^{ik(p'-N)a} \varphi(x - (p' - N)a). \end{aligned}$$

Llamamos $p = p' - N$

$$= e^{ikNa} \sum_{p=1-N}^0 e^{ikpa} \varphi(x - pa) = e^{ikNa} \sum_{p=1}^N e^{ikpa} \varphi(x - pa) = e^{iNka} \psi_k(x)$$

puesto que, independientemente de cómo lo hagamos, sumamos sobre los N átomos de la cadena.

$$\Rightarrow e^{iNka} = 1 \Rightarrow Nka = 2\pi m,$$

y por lo tanto

$$k = \frac{m 2\pi}{N a} \text{ con } m \text{ entero.}$$

De modo que, estrictamente hablando, cada una de las líneas de la Figura 2 (la azul y la roja) es una sucesión de N puntos discretos. Sin embargo, dado que N es grande, todo lo grande que se quiera, el conjunto de posibles k es constituye prácticamente un continuo. No obstante, como siempre, el número de estados no cambia: los N términos de la suma (3) pasan a ser los N estados ψ_k con energías E_k de cada banda.

Si cada átomo aporta un electrón s (o p) la banda s (o p) estará llena hasta la mitad. Decimos entonces que es una banda de conducción. Si cada átomo aporta dos electrones entonces la banda estará llena, con lo que tenemos una banda de valencia.

La Figura 3 representa el diagrama de energía orbital molecular para la cadena. R es la distancia entre átomos. Si estos están alejados entre sí, los posibles estados cuánticos del electrón son, por ejemplo, los orbitales correspondientes a las energías $E = \alpha$ y $E' = \alpha'$ de los átomos aislados. Estos niveles están por lo tanto N veces degenerados. A medida que vamos acercando los átomos éstos comienzan a "verse" unos a otros y consecuentemente ambos niveles se van desdoblando dando lugar finalmente a las

bandas que resultan cuando la distancia es el parámetro de red a . Los trazos gruesos son las bandas prohibidas.

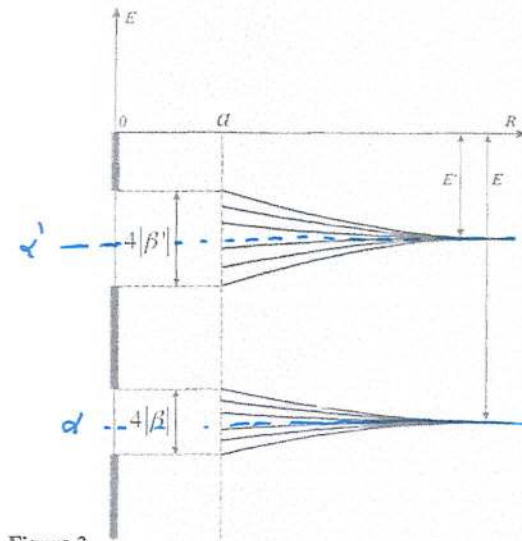
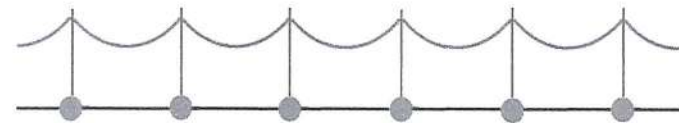


Figura 3

En el máximo y mínimo de la banda la función de onda $\psi_k(x)$ es real. Tenemos así, para $k = 0$

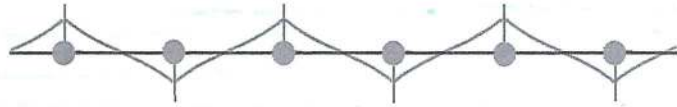
$$\begin{aligned} \psi_{k=0}(x) &= \\ &= \sum_{p=1}^N \varphi(x - pa) = \dots + \varphi(x - (p-1)a) + \varphi(x - pa) + \varphi(x - (p+1)a) + \dots \end{aligned}$$



y para $k = \frac{\pi}{a}$

$$\psi_{k=\frac{\pi}{a}}(x) =$$

$$= \sum_{p=1}^N e^{ip\pi} \varphi(x - pa) = \dots - \varphi(x - (p-1)a) + \varphi(x - pa) - \varphi(x - (p+1)a) + \dots$$



que corresponden a un estado totalmente enlazante y antienlazante respectivamente.

Ondas de Bloch:

Dado el estado cuántico (6)

$$\psi_k(x) = \sum_{p=1}^N e^{ikpa} \varphi(x - pa),$$

hacemos una traslación de red na , con n entero:

$$\begin{aligned} \psi_k(x + na) &= \sum_{p'=1}^N e^{ip'ka} \varphi(x + na - p'a) = \\ &= e^{ikna} \sum_{p'=1}^N e^{i(p'-n)ka} \varphi(x - (p' - n)a). \end{aligned}$$

$$\text{Si } p = p' - n \rightarrow \psi_k(x + na) = e^{ikna} \sum_{p=1-n}^{N-n} e^{ikpa} \varphi(x - pa) = e^{ikna} \psi_k(x),$$

Resulta por lo tanto

$$\psi_k(x + na) = e^{ikna} \psi_k(x). \quad (7)$$

De modo que $\psi_k(x)$ es una *onda de Bloch*. Una onda de Bloch es una función que cumple $\psi(x + T) = e^{ikT} \psi(x)$, donde T es una traslación de red. El hecho de que la solución del problema de la cadena lineal de átomos de lugar a ondas de Bloch es consecuencia directa de la simetría de traslación.

La función $\psi_k(x) = \sum_{p=1}^N e^{ikpa} \varphi(x - pa)$ puede en general expresarse como

$$\psi_k(x) = e^{ikx} u_k(x), \quad (8)$$

Veamos cómo es la función $u_k(x)$. A partir de (8)

$$u_k(x) = \psi_k(x) e^{-ikx}$$

$$\Rightarrow u_k(x + na) = \psi_k(x + na) e^{-ik(x+na)} = \psi_k(x) e^{-ikx} = u_k(x),$$

donde se han tenido en cuenta las expresiones (7) y (8).

Es decir que $u_k(x)$ es una función periódica con el período de la red de traslaciones. Esto significa que, como era de esperar, la densidad de probabilidad $|\psi_k(x)|^2$ es periódica con el período de la red.

Estados electrónicos localizados:

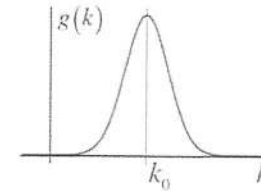
En el estudio de la partícula libre expresamos el estado cuántico más general (paquete de onda) superponiendo ondas planas, autoestados $|\varphi_k\rangle$ del hamiltoniano $H = P^2/2m$:

$$|\Psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dk g(k) e^{-i\omega_k t} |\varphi_k\rangle,$$

siendo $\omega_k = E_k/\hbar$. En el espacio de coordenadas

$$\Psi(x, t) = \langle x | \Psi(t) \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dk g(k) e^{i(kx - \frac{E_k t}{\hbar})}, \quad (10)$$

puesto que $\langle x | \varphi_k \rangle = e^{ikx} = e^{ikx}$. La función $g(k)$ tiene normalmente un máximo bien definido para un dado $k = k_0$:



y la velocidad de grupo es

$$\begin{aligned} V_G &= \left. \frac{d\omega_k}{dk} \right|_{k=k_0} = \left. \frac{1}{\hbar} \frac{dE_k}{dk} \right|_{k=k_0} \\ E_k &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow V_G = \frac{\hbar k_0}{m} \end{aligned}$$

Ahora en lugar de superponer ondas planas superponemos ondas de Bloch, es decir, estados cuánticos del electrón en la cadena lineal de átomos:

$$\psi_k(x) = \sum_{p=1}^N e^{ikpa} \varphi(x - pa),$$

que escribimos como

$$|\psi_k\rangle = \sum_{p=1}^N e^{ikpa} |\varphi_p\rangle.$$

De modo que superponemos kets $|\psi_k\rangle$:

$$|\Psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dk g(k) e^{-i\omega_k t} |\psi_k\rangle,$$

y en lugar de hablar de la probabilidad de encontrar al electrón en la coordenada x hablamos de encontrar al electrón en el estado orbital (φ_p) , es decir en $\varphi(x - pa)$. Esta probabilidad es

$$\begin{aligned} \langle \varphi_p | \Psi(t) \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dk g(k) e^{-i\frac{E_k t}{\hbar}} \langle \varphi_p | \psi_k \rangle e^{ikpa} \\ \Rightarrow \langle \varphi_p | \Psi(t) \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dk g(k) e^{i(kpa - \frac{E_k t}{\hbar})}. \end{aligned}$$

Si $pa = x$ resulta la expresión (9) del paquete de onda de la partícula libre.

El electrón se mueve por la cadena con la velocidad de grupo

$$V_G = \left. \frac{1}{\hbar} \frac{dE_k}{dk} \right|_{k=k_0} = \left. \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dk} [\alpha - 2|\beta| \cos ka] \right|_{k=k_0} = \frac{2|\beta|a}{\hbar} \sin k_0 a$$

La Figura 4 representa $V_G(k_0)$ para k_0 en el intervalo $[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$. También se representa la velocidad de grupo de la partícula libre. En la cadena $V_G(k_0) = 0$ para $k_0 = 0$ igual que en la partícula libre, pero para valores no nulos de k_0 la velocidad de grupo del electrón en la cadena se aparta claramente de la que corresponde a la partícula libre. Puede verse que para $|k_0| > \frac{\pi}{2a}$ la velocidad de grupo disminuye y se anula para $k_0 = \pm \frac{\pi}{a}$. Es decir que un electrón no puede moverse si su energía está demasiado cerca del borde de zona. El análogo óptico de esta situación es la ley de Bragg para rayos X: Los rayos X que inciden normalmente sobre un cristal no se propagan cuando su longitud de onda es igual al parámetro de red del cristal. Lo que ocurre es que la radiación dispersada por los diferentes átomos interfieren destructivamente en la dirección incidente y constructivamente en la reflejada.

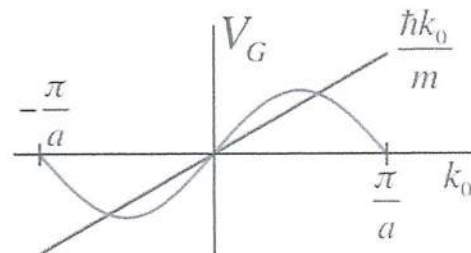


Figura 4

1.- Considerar el orbital molecular del estado fundamental de la molécula de LiH como una combinación del orbital atómico 2s del electrón en el átomo de Li (lo que representaremos por φ_a) y del 1s del átomo de hidrógeno (φ_b), esto es $\Phi = a\varphi_a + b\varphi_b$. Calcular las energías correspondientes a los orbitales enlazante y antienlazante en la separación de equilibrio escribiendo la ecuación de Schrodinger en forma matricial y sabiendo que en la separación de equilibrio *Si se da S → Sab.*

$$H_{aa} = -5.40 \text{ eV}; H_{bb} = -13.6 \text{ eV}; S = 0.475; H_{ab} = -9.025 \text{ eV}$$

¿En cuál de los dos átomos será más probable encontrar al electrón si éste está en un orbital enlazante?

2.- Un trímero, una molécula consistente en 3 átomos idénticos puede existir en dos formas alternativas: como un triángulo equilátero o como una cadena lineal. Estudiar comparativamente la energía electrónica de estas dos configuraciones, suponiendo que los orbitales moleculares están formados por combinaciones lineales de un solo orbital por átomo, que las longitudes de enlace son constantes, independientemente de la configuración, y que los elementos matriciales del hamiltoniano no diagonales son cero excepto los correspondientes a vecinos próximos que tienen un valor $-|b|$. Despreciar el solapamiento de los orbitales atómicos y considerar la energía electrónica en cada caso en función del número total de electrones en la molécula (de cero hasta el máximo posible). ¿Qué configuración será la más estable? ¿Es la respuesta anterior independiente del número de electrones?

3.- Molécula AB:

demostrar que los orbitales moleculares s de una molécula AB (despreciando solapamientos con otros orbitales atómicos y solapamientos), tienen energías:

$$E^{(+)} = \epsilon - \sqrt{\Delta^2 + U^2}; E^{(-)} = \epsilon + \sqrt{\Delta^2 + U^2}$$

donde $\epsilon = \frac{E_A + E_B}{2}$; $\Delta = \frac{E_A - E_B}{2}$, siendo E_A y E_B las energías de los estados s de los átomos aislados respectivos y U (< 0) la integral de salto entre los dos estados.

demostrar que si denominamos a y b a los coeficientes de la combinación lineal de los dos estados atómicos que corresponden a cada orbital, éstos cumplen:

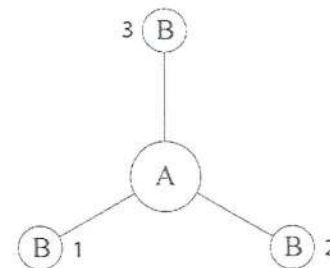
$$\frac{a^2}{b^2} = \frac{1}{1 + 2x^2 \pm 2x\sqrt{1+x^2}}$$

donde el signo más y menos en la expresión corresponden a los estados enlazante y antienlazante, respectivamente, y $x = \frac{\Delta}{|U|}$. Hacer un esquema gráfico de la relación en

función de x , e interpretar el resultado físicamente en términos de transferencia de carga entre los dos átomos.

Se le nota de ver si el e- está en caso a o b átomo en función de $a/b > 1$ o $a/b < 1$

4.- La figura representa una molécula plana formada por cuatro átomos: tres átomos B en los vértices de un triángulo equilátero y un átomo A en su centro. Consideraremos los orbitales moleculares monoelectrónicos formados mediante la combinación lineal de orbitales atómicos 1s: $\Psi = a\Phi_A + b\Phi_{B_1} + c\Phi_{B_2} + d\Phi_{B_3}$.



a) Despreciando el solapamiento entre estos orbitales atómicos, y asumiendo que los elementos no diagonales del hamiltoniano son nulos a excepción de $\langle \Phi_A | H | \Phi_{B_i} \rangle = -|U|$, determinar las posibles energías del electrón en la molécula y su degeneración. Expresar estas energías en función de los siguientes parámetros:

$$\left. \begin{array}{l} E_A : \text{energía del electrón en el orbital } \Phi_A \\ E_B : \text{energía del electrón en un orbital } \Phi_{B_i} \end{array} \right\} \text{siendo } E_A < E_B$$

$$\begin{aligned} &|U|, \\ \epsilon &= \frac{E_A + E_B}{2}, \\ \Delta &= \frac{E_A - E_B}{2} \end{aligned}$$

Verificar que existe un nivel en el cual el electrón solo puede encontrarse en los átomos B. ¿Corresponde este nivel a estados enlazantes o antienlazantes?

Representar el diagrama de niveles en función de $|U|$ partiendo de $|U| = 0$.

b) Definir la polaridad α_p y la covalencia α_c en términos de $|\Delta|$ y $|U|$.

c) Expresar el estado cuántico normalizado del electrón en la molécula para el nivel fundamental. Representar el orbital molecular a lo largo de una línea AB. ¿Dónde es más probable encontrar al electrón si todos los átomos son iguales y, por lo tanto,

$E_A = E_B$? Razonar la respuesta.

d) Repetir el apartado c) para el nivel de mayor energía.

5.- Las líneas adyacentes en el espectro rotacional puro del CIF están separadas por una frecuencia de 1.12×10^{10} Hz. Calcular la distancia interatómica para esa molécula.

6.- El potencial de Morse es una expresión empírica que reproduce con bastante precisión la energía potencial de una molécula diatómica en un estado ligado. Su forma es:

$$V(R) = A \left\{ \left[1 - \exp\left(-\frac{R-R_0}{B}\right) \right]^2 - 1 \right\}.$$

¿Qué es B?

- a) Explicar el significado físico de los parámetros que aparecen en la expresión y dibujar aproximadamente la forma de la función.
 b) Obtener la relación entre dichos parámetros y la frecuencia vibracional de la molécula.

7.- Consideremos el caso de un electrón (carga = $-e$) en una cadena lineal de N átomos iguales (con N muy grande) separados una distancia a . La energía del electrón en un estado estacionario es $\varepsilon(k) = \alpha - 2|\beta| \cos ka$.

- a) ¿Cuál es el significado físico de α y β ? ¿Qué valores puede tomar k ? ¿Cuál es el intervalo de energía de la banda?
 b) Supongamos que el electrón se encuentra en un estado cuántico localizado, es decir que su función de onda viene descrita por un paquete de onda centrado en $k = k_0$. Demostrar que si se aplica un campo eléctrico E (en la dirección de la cadena), el electrón adquiere una aceleración A que viene dada por $A = \frac{(-eE)2|\beta|a^2 \cos k_0 a}{\hbar^2}$.
 c) ¿Cómo debería escribirse la "ley de Newton" para el electrón en la cadena? ¿Cómo queda definida la "masa", y cómo depende esta magnitud de k_0 ?

Ayuda: $A = \frac{dV_G}{dt}$, con V_G : velocidad de grupo. Plantear por otro lado el cambio de energía ε del electrón por unidad de tiempo debido a la fuerza $-eE$ que ejerce el campo.

1) Orbital molecular fundamental del LiH :

$$\phi = a\psi_a + b\psi_b \quad (\psi_a \rightarrow 2s \text{ del Li} \quad \psi_b \rightarrow 1s \text{ del H})$$

Calcular energías de enlace y anti-enlace esperando H en forma matricial. Todo ello en la separación de eq.

$$H_{aa} = -5.40 \text{ eV} \quad H_{bb} = -13.6 \text{ eV} \quad S = 0.475 \quad H_{ab} = -9.025 \text{ eV}$$

Entonces, la ecuación de Schrödinger se escribe:

$$H_E^e = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \int \frac{|\psi(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$$

$$H_E^e \psi_E^e = E_E^e \psi_E^e$$

¿Cómo se escribe esto en forma mat? $\sum_j (H_{ij} - S_{ij}E) c_j = 0$

La función de prueba que hemos tomado ha sido:

$$\phi = a\psi_a + b\psi_b$$

Hay que maximizar el valor medio de la energía respecto a "a" y a "b", lo que nos lleva a plantear la ecuación:

$$\sum_j (H_{ij} - S_{ij}E) c_j = 0$$

$$\begin{cases} (H_{aa} - S_{aa}E) a + (H_{ab} - S_{ab}E) b = 0 \\ (H_{ba} - S_{ba}E) a + (H_{bb} - S_{bb}E) b = 0 \end{cases} \begin{cases} (-5.40 + E) a + (-9.025 - 0.475E) b = 0 \\ (-9.025 - 0.475E) a + (-13.6 + E) b = 0 \end{cases}$$

Para que el sistema tenga solución:

$$\begin{vmatrix} -5.40 - E & -9.025 - 0.475E \\ -9.025 - 0.475E & -13.6 - E \end{vmatrix} = 0 \rightarrow 13.3744E^2 + 64.8663E - 81.4506 = 0$$

$$E_1 \approx -14.19 \text{ eV} \rightarrow \text{enlaceante}$$

$$E_2 \approx 10.73 \text{ eV} \rightarrow \text{anti-enlaceante}$$

Para saber en cuál de los dos átomos es más probable

encontrar al e^- :

$$(-5^4 4 - E)a - (9'023 + 0'475E)b = 0 \Rightarrow 8'' 79 a = 2'28 b$$

$$a = 0'26 b$$

$$\boxed{\Phi = b (0'26 \psi_a + \psi_b)}$$

El e^- estará perfectamente localizado sobre el H.

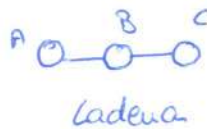
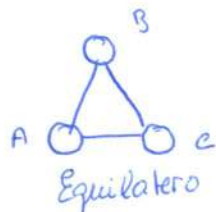
Podemos calcular b:

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \Phi \rangle &= b^2 (0'26^2 \langle \psi_a | \psi_a \rangle + 0'26 \langle \psi_a | \psi_b \rangle + 0'26 \langle \psi_b | \psi_a \rangle + \langle \psi_b | \psi_b \rangle) = \\ &= b^2 (0'26^2 + 0'247 + 1) = 1'3146 b^2 = 1 \Rightarrow |b| = 0'872 \end{aligned}$$

$$\boxed{\Phi = 0'227 \psi_{Li} + 0'872 \psi_H}$$

8.2)

Triángulo



La función de prueba en ambos casos será:

$$\psi = c_1 \psi_a + c_2 \psi_b + c_3 \psi_c$$

$$H_{ij} \neq 0 \text{ solo si } j = i \pm 1$$

$$S_{ij} = 0$$

Consideraremos el hamiltoniano de un solo e^- al que añadiremos

la interacción electrónica con el resto de e^- :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r} - \vec{R}|} - \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \sum_j \int \frac{|\psi(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j$$

Siendo los $|u(\vec{r}_j)|$ las funciones de onda del resto de átomos.

Las ecuaciones a resolver son:

$$(H_{11} - E) C_1 + H_{12} C_2 + H_{13} C_3 = 0$$

$$H_{21} C_1 + (H_{22} - E) C_2 + H_{23} C_3 = 0$$

$$H_{31} C_1 + H_{32} C_2 + (H_{33} - E) C_3 = 0$$

$$H_{11} = H_{22} = H_{33} \approx E_0$$

En el caso de la cadena: $H_{31} = H_{13} = 0$ $H_{23} = H_{32} = H_{21} = H_{12} = -b$

Para el triángulo: $H_{31} = H_{13} = H_{21} = H_{12} = H_{23} = H_{32} = -|b|$

Entonces:

Cadena

$$(E_0 - E) C_1 - b C_2 = 0$$

$$-b C_1 + (E_0 - E) C_2 - b C_3 = 0$$

$$-b C_2 + (E_0 - E) C_3 = 0$$

$$\begin{vmatrix} E_0 - E & -b & 0 \\ -b & E_0 - E & -b \\ 0 & -b & E_0 - E \end{vmatrix} = 0$$

Tres valores posibles: $E_1 = E_0$ $E_2 = E_0 - \sqrt{2}|b|$ $E_3 = E_0 + \sqrt{2}|b|$

Triángulo

$$(E_0 - E) C_1 - b C_2 - b C_3 = 0$$

$$-b C_1 + (E_0 - E) C_2 - b C_3 = 0$$

$$-b C_1 - b C_2 + (E_0 - E) C_3 = 0$$

Dos posibles valores:

$$E_1 = E_0 - 2|b|$$

$$E_2 = E_0 + |b| \quad \times 2$$

Hay que ver cuál está deg

Como estamos tratando con orbitales s (y que es lo más sencillo) cada átomo podrá aportar como mucho $2 e^-$

Entonces, podemos calcular la energía total en función del número de e^- (de 1 a 6)

Cadena

Triángulo

$$E_0 + \sqrt{2}b$$

$$E_0$$

$$E_0 - \sqrt{2}b$$

$$E_0 + b \quad \times 2$$

$$E_0 - 2b$$

$$1e^- \quad E_0 - \sqrt{2}b$$

$$E_0 - 2b$$

T

$$2e^- \quad 2(E_0 - \sqrt{2}b)$$

$$2(E_0 - 2b)$$

T

$$3e^- \quad 3E_0 - 2\sqrt{2}b$$

$$3E_0 - 3b$$

T

$$4e^- \quad 4E_0 - 2\sqrt{2}b$$

$$4E_0 - 2b$$

C

$$5e^- \quad 5E_0 - \sqrt{2}b$$

$$5E_0 - b$$

C

$$6e^- \quad 6E_0$$

$$6E_0$$

mismo estabilidad

La configuración más estable depende, entonces, del número de e^- .

3) Molécula AB

Demuestra que los orbitales s de una molécula AB:

$$E^{(+)} = \epsilon - \sqrt{\Delta^2 + u^2} \quad E^{(-)} = \epsilon + \sqrt{\Delta^2 + u^2}$$

$$\epsilon = \frac{E_A + E_B}{2} \quad \Delta = \frac{E_A - E_B}{2}$$

Como función de posición tomamos: $\psi = a|\phi_A\rangle + b|\phi_B\rangle$

Resolvemos las ecuaciones:

$$\begin{aligned} (E_A - E)a - |U|b &= 0 \\ -|U|a + (E_B - E)b &= 0 \end{aligned} \rightarrow \begin{vmatrix} E_A - E & -|U| \\ -|U| & E_B - E \end{vmatrix} = 0$$

$$E_1 = \mathcal{E} - \sqrt{\left(\frac{E_A - E_B}{2}\right)^2 + U^2} + \frac{E_A + E_B}{2}$$

$$E_1 = \mathcal{E} - \sqrt{\Delta^2 + U^2}$$

$$E_2 = \mathcal{E} + \sqrt{\Delta^2 + U^2}$$

Para la energía E_1 ,

$$(E_A - E_1)a - |U|b = 0 \rightarrow \left(\frac{E_B - E_A}{2} - \sqrt{\Delta^2 + U^2}\right)a - |U|b = 0$$

$$\left(-\Delta - \sqrt{\Delta^2 + U^2}\right)a = |U|b \rightarrow \frac{a}{b} = \frac{|U|}{-\Delta - \sqrt{\Delta^2 + U^2}}$$

$$\frac{a^2}{b^2} = \frac{|U|^2}{\Delta^2 + \Delta^2 + U^2 + 2\mathcal{E}\sqrt{\Delta^2 + U^2}}$$

Cambio de variable: $x = \Delta/U \rightarrow U = \Delta/x$

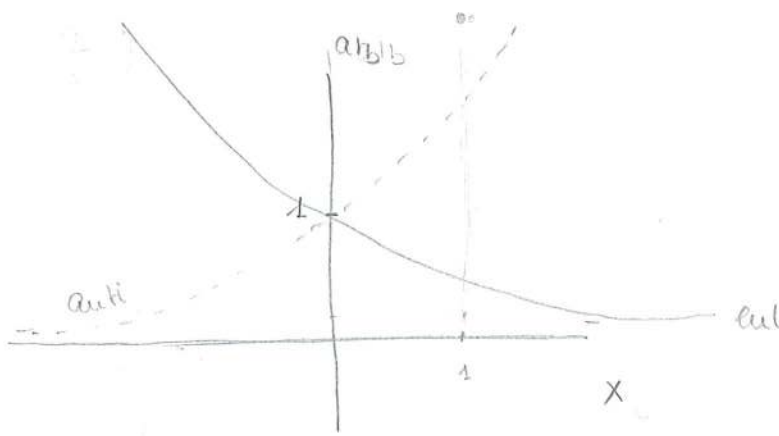
$$\frac{a^2}{b^2} = \frac{\Delta^2}{x^2} \cdot \frac{1}{\Delta^2 + \Delta^2 + \frac{\Delta^2}{x^2} + 2\mathcal{E}\sqrt{\Delta^2 + \frac{\Delta^2}{x^2}}} =$$

$$= \frac{1}{x^2} \cdot \frac{1}{\left(1 + 1 + \frac{1}{x^2} + \frac{2\mathcal{E}}{x^2} \sqrt{1+x^2}\right)} = \frac{1}{2x^2 + 1 + 2\sqrt{1+x^2} \cdot x \cdot \frac{\mathcal{E}}{U}}$$

Para E_2 es todo igual salvo un signo:

$$\frac{a^2}{b^2} = \frac{1}{2x^2 + 1 + 2x\sqrt{1+x^2}}$$

Vamos a estudiar los límites:

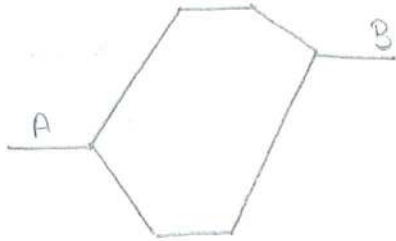


Si $x=0$ en un caso simétrico:



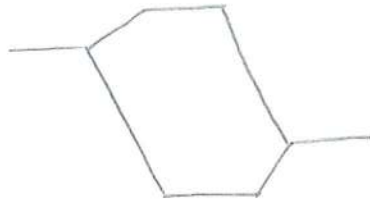
El e es igual localizados en ambos átomos

Si $x < 0$



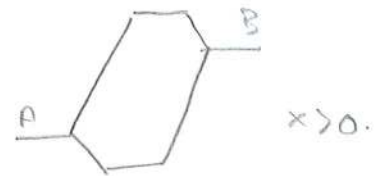
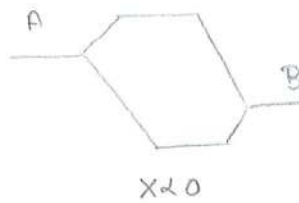
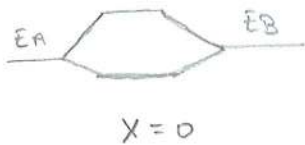
El e está perfectamente en A

Si $x > 0$

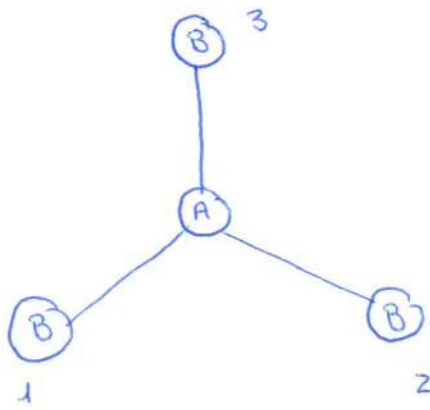


El e está perfectamente en B

En caso del antiaromático se dan justo las situaciones contrarias:



4)



$$\psi = a\phi_A + b\phi_{B_1} + c\phi_{B_2} + d\phi_{B_3}$$

a) $S_{ij} = 0$ $\langle \phi_A | H | \phi_{B_i} \rangle = -|U|$ $\langle \phi_i | H | \phi_j \rangle = 0$

Determinar E y su g

$$E_A \rightarrow \phi_A \quad E_A < E_B \quad E = \frac{E_A + E_B}{2} \quad \Delta = \frac{E_A - E_B}{2}$$

$$E_B \rightarrow \phi_B$$

La ecuación que tenemos que resolver es:

$$\sum_j (H_{ij} - S_{ij}E) c_j = 0 \quad i = A) (E_A - E)a - |U|b - |U|c - |U|d = 0$$

$$i = B_1) +|U|a + (E_B - E)b = 0$$

$$i = B_2) -|U|a + (E_B - E)c = 0$$

$$i = B_3) -|U|a + (E_B - E)d = 0$$

El determinante debe ser nulo:

$$\begin{vmatrix} E_A - E & -|U| & -|U| & -|U| \\ -|U| & E_B - E & 0 & 0 \\ -|U| & 0 & E_B - E & 0 \\ -|U| & 0 & 0 & E_B - E \end{vmatrix} = 0$$

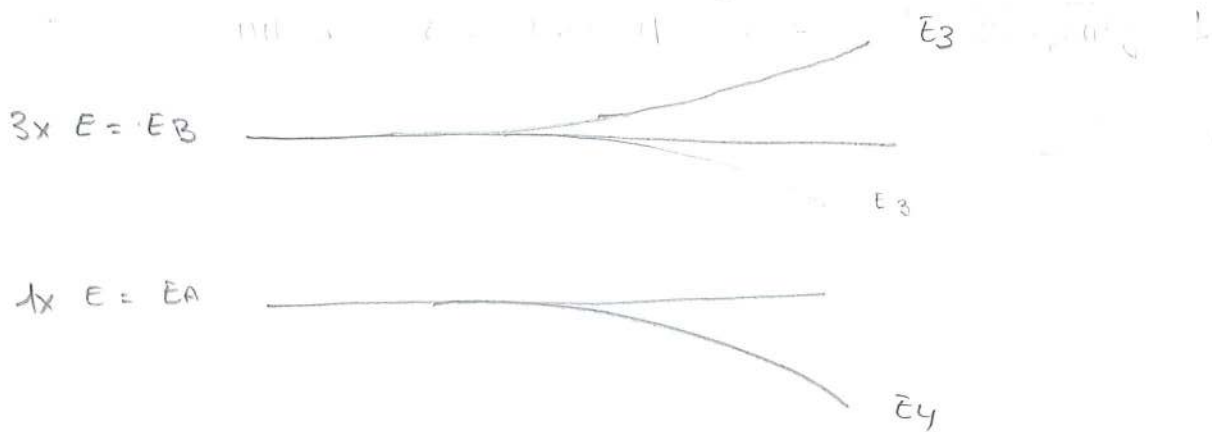
$$(E_B - E) \cdot \begin{vmatrix} E_A - E & -|U| & -|U| \\ -|U| & E_B - E & 0 \\ -|U| & 0 & E_B - E \end{vmatrix} = (E_B - E) \cdot [(E_A - E)(E_B - E)^2 - |U|^2(E_B - E) - |U|^2(E_B - E)] = 0$$

$$E_1 = E_2 = E_B \quad g = 2$$

$$E_3 = \frac{1}{2} \left(E_A + E_B - \sqrt{(E_A - E_B)^2 + 12|U|^2} \right) = E - \sqrt{\Delta^2 + 3|U|^2} \quad g = 1$$

$$E_4 = \varepsilon + \sqrt{\Delta^2 + 3|u|^2}$$

Representamos el diagrama de energías partiendo de $|u|=0$



Para $E = E_3$

$$-|u|a \neq 0 \rightarrow a = 0 \quad b + c + d = 0$$

$$\psi = b \phi_{B_1} + c \phi_{B_2} + d \phi_{B_3}$$

En el nivel de energía $E = E_3$ el e^- solo puede encontrarse en los átomos B. Corresponde a un nivel anticuantal ya que es mayor que la energía mínima del sistema.

b) Definir α_c y α_p

Para ello hay que calcular E_g

$$E_g = E_3 - E_4 = \varepsilon + \sqrt{\Delta^2 + 3|u|^2} - \varepsilon + \sqrt{\Delta^2 + 3|u|^2} = 2\sqrt{\Delta^2 + 3|u|^2}$$

$$E_g^2 = 4\Delta^2 + 12|u|^2 \quad 1 = \frac{4\Delta^2}{E_g^2} + \frac{12|u|^2}{E_g^2}$$

$$\alpha_p = \frac{2|\Delta|}{\sqrt{\Delta^2 + 3|u|^2}} \quad \alpha_c = \frac{\sqrt{12}|u|}{2\sqrt{\Delta^2 + 3|u|^2}} = \frac{\sqrt{3}|u|}{\sqrt{\Delta^2 + 3|u|^2}}$$

c) Para el nivel fundamental $E = E_4 \quad E = \varepsilon - \sqrt{\Delta^2 + 3|u|^2}$

$$-|u|a - \Delta + \sqrt{\Delta^2 + 3|u|^2} c = 0$$

$$-|u|a - \Delta + \sqrt{\Delta^2 + 3|u|^2} b = 0$$

$$b = \frac{|u|a}{\sqrt{\Delta^2 + 3|u|^2} - \Delta} = c \neq d$$

$$b = c = d$$

$$\begin{aligned}
 b &= \frac{-|u|a}{\Delta - \sqrt{\Delta^2 + 3|u|^2}} = \frac{-\frac{|u|}{\Delta} a}{1 - \frac{\sqrt{\Delta^2 + 3|u|^2}}{\Delta}} = \frac{\left|\frac{u}{\Delta}\right| a}{1 + \frac{\sqrt{\Delta^2 + 3|u|^2}}{|\Delta|}} = \frac{\frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\kappa c}{\alpha p} a}{1 + \frac{1}{\alpha p}} \\
 &= \frac{\frac{\kappa c a}{\sqrt{3}}}{\alpha p + 1} = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\kappa c}{2\alpha p + 1} a = c = d
 \end{aligned}$$

$$|\langle \psi | \psi \rangle|^2 = |a|^2 + 3|b|^2 = 1$$

$$|a|^2 + 3|b|^2 = |a|^2 \left(1 + \frac{\kappa c^2}{(2\alpha p + 1)^2} \right) = |a|^2 \frac{3}{\alpha p + 1} = 1$$

$$|a|^2 = \frac{\alpha p + 1}{2} \quad \rightarrow \quad |a| = \sqrt{\frac{\alpha p + 1}{2}}$$

$$\psi_4 = \sqrt{\frac{\alpha p + 1}{2}} \phi_A + \sqrt{\frac{\alpha p - 1}{2}} (\phi_{B_1} + \phi_{B_2} + \phi_{B_3})$$

El e está localizado preferentemente en el átomo A.

a) Es lo mismo para el otro át.

5) Líneas del espectro rotacional del CF separados

$\nu = 1.12 \cdot 10^{10} \text{ Hz}$. Calcular distancia interat.

Las energías de los niveles rotacionales son

$$E_{JH} = \frac{1}{2I} J(J+1) \hbar^2 \quad E = h\nu \rightarrow \nu_J = \frac{1}{2I} J(J+1) \cdot \frac{\hbar^2}{4\pi^2} = \frac{h}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

$$\nu_{J \rightarrow J+1} = \frac{E(J+1) - E(J)}{h} = \frac{h}{8\pi^2 I} [(J+1)(J+2) - J(J+1)] = \frac{h}{4\pi^2 I} (J+1)$$

La frecuencia que se da en el enunciado es la

diferencia entre dos niveles: $\nu_{J+2 \rightarrow J+1} - \nu_{J+1 \rightarrow J}$

$$\Delta\nu = \frac{h}{4\pi^2 I} [J+2 - J-1] = \frac{h}{4\pi^2 I} = \frac{h}{MR_0^2} = 1.12 \cdot 10^{10} \cdot 2\pi^2$$

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \rightarrow M = 2.07 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

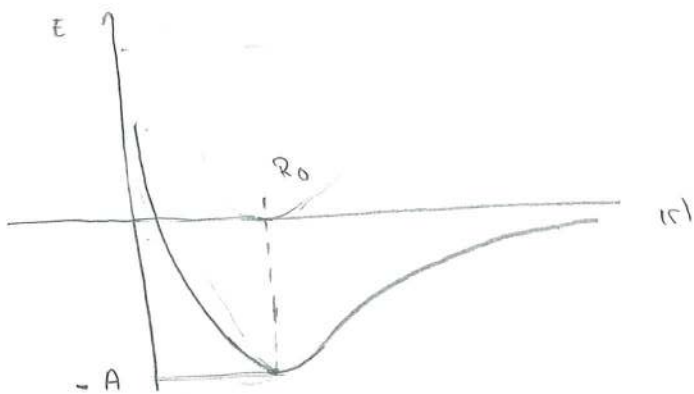
$$R_0 = \sqrt{\frac{h}{M \cdot 1.12 \cdot 10^{10}} \cdot \frac{1}{4\pi^2}} = 2.7 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

6) Energía potencial de una molec. diatómica en estado ligado.

$$V(R) = A \left\{ \left[1 - \exp\left[-\frac{R-R_0}{B}\right] \right]^2 \right\}$$

$$\text{Si } R \rightarrow \infty$$

$$V(R) = 0$$



R_0 es la distancia de equilibrio, es decir, la distancia entre los núcleos cuando forman la molécula

R_0 distancia interatómica

-A es la energía de la molécula, luego A es la energía que hay que suministrar para disociarla: A energía de disociación

B →

Para obtener la frecuencia de vibración hay una expansión en serie de Taylor:

$$V(R) = V(R_0) + V'(R_0)(R-R_0) + \frac{V''(R_0)}{2}(R-R_0)^2$$

$$V'(R_0) = 0$$

$$V''(R_0) = - \frac{2e^{-(R_0-B)/B} (e^{R_0/B} - 3e^{R_0/B})}{B^2} A = - \frac{2e^{-R_0/B} (e^{R_0/B} - 2e^{R_0/B})}{B^2} A = \frac{2A}{B^2} = \mu \omega^2$$

$$\boxed{\omega^2 = \frac{2A}{\mu B^2}}$$

71 e^- , cadena de N átomos $N \gg 1$, separados distancia a

$$E(k) = \alpha - 2|\beta| \cos(ka)$$

a) Significado físico de α y β . Valores de k . Intervalo de energía de la banda

Cuando estamos analizando el estado de un e^- en una cadena de N átomos, hay que calcular los valores propios de una mat. tridiagonal donde α corresponde a los valores de la diagonal y β a los de la supra e infra diag.

En concreto: $H_{ii} = \alpha$ luego α es la energía del e^- cuando se encuentra en el estado base de uno de los átomos de la red por separado

$$H_{i, i \pm 1} = \beta$$

Es decir, β da cuenta de la interacción entre primeros vecinos \rightarrow es la integral de resonancia, también llamada intensidad de acoplamiento.

k , tal y como habíamos deducido en teoría, puede tomar valores $k = \frac{2\pi m}{Na}$ y como $N \rightarrow \infty$ el conjunto de los

valores propios k será prácticamente un continuo.

El intervalo de energía de la banda es $4|\beta|$

b) e^- está en estado cuántico localizado. Si se aplica campo

$$E \rightarrow \text{aceleración } A = \frac{(-eE) 2|B| a^2 \cos k_0 a}{\hbar^2}$$

Estado cuántico del e^- . $\Psi_n(x) = \sum_{p=1}^N e^{i k_p a} \phi(x - pa)$

Si está en uno localizado

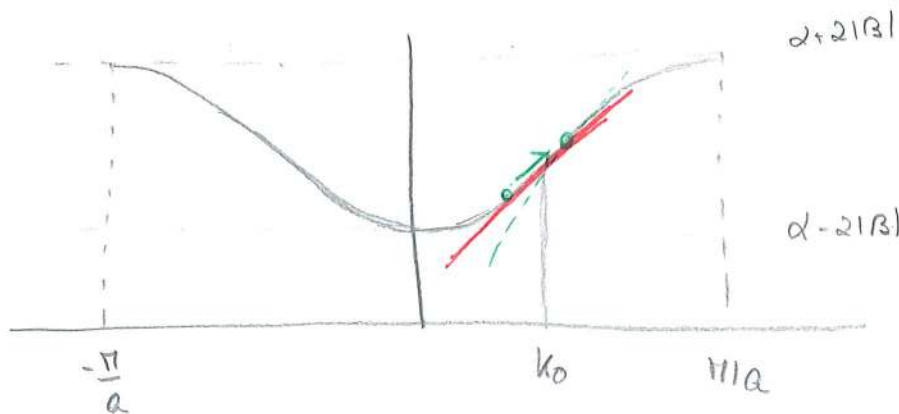
$$\Psi_{n=k_0} = \sum_{p=1}^N e^{i k_0 p a} \phi(x - pa)$$

$$E(k_0) = \alpha - 2|B| \cos(k_0 a)$$

El Hamiltoniano del e^- será:

$$H^e = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + eEx$$

$$A = \frac{d\omega_g}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{dE(k)}{dk} = \frac{d}{dk} \frac{dE(k)}{dt}$$



La velocidad de grupo se define como:

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \left. \frac{dE(k)}{dk} \right|_{k=k_0} \quad \text{donde } k_0 \text{ es el punto}$$

para el que $g(k)$ es max. Para un e^- cuyo estado cuántico está localizado y tenga un max en $k=k_0$, la v_g viene dada

por la pendiente -----

Si aplicamos un campo E hacemos trabajo sobre el e^- , de modo que cambiamos su energía, pasando a otro punto de la banda $E(k)$ por lo que ya no tiene sentido decir que hacemos la derivada en $k = k_0$ dado que $g(k)$ será máximo para un vector de onda distinto.

Por tanto, derivamos sin especificar ningún vector de onda en particular:

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dk} [\alpha - 2|B| \cos ka] = \frac{2|B|a}{\hbar} \sin ka$$

$$A = \frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \frac{dE(k)}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dk} \frac{dE(k)}{dt}$$

$$\vec{F} = -\nabla E \xrightarrow{\text{módulos}} F = + \frac{dE}{dx} \rightarrow dE(k) = + F dx = + F \overbrace{v_g dt}^{dx}$$

$$\frac{dE(k)}{dt} = + F v_g = -eE v_g = -eE \frac{dE(k)}{dk}$$

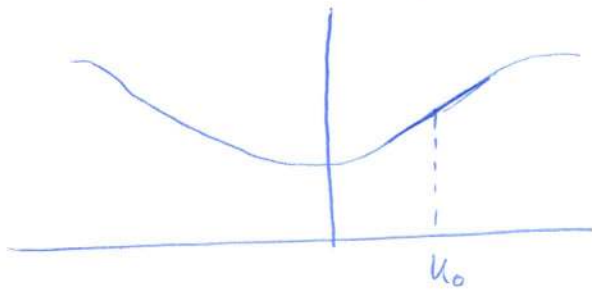
$$A = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dk} \frac{dE(k)}{dt} = \frac{-eE}{\hbar} \frac{d^2 E(k)}{dk^2} = - \frac{eE}{\hbar} \frac{2|B|a}{\hbar} \cos ka \cdot a$$

$$A = \frac{-eE}{\hbar^2} \cdot 2|B|a^2 \cos ka$$

Por tanto, en general:

$$F = \frac{\hbar^2}{d^2 E(k)/dk^2} \cdot A \quad m^* = \frac{\hbar^2}{d^2 E(k)/dk^2} \rightarrow \text{masa reducida.}$$

7) Para este ejercicio hay que tener en cuenta varias cosas:



La velocidad de grupo es

$$\frac{dE}{dk} \Big|_{u=k_0}, \text{ donde } k_0$$

es el punto en el

que $g(k)$ tiene su

máximo.

Al aplicar un campo externo sobre el mismo, no tiene sentido seguir manteniendo la derivada en k_0 , ya que el máximo de $g(k)$ no estará ahí.

Por otro lado:

$$A = \frac{dV_G}{dt} = \frac{1}{h} \frac{d}{dt} \frac{dE}{dk} = \frac{1}{h} \frac{d}{du} \frac{dE}{dt}$$

$$A = \frac{1}{h^2} \frac{(1-eE)}{1} \cdot \frac{d^2 E(u)}{dk^2}$$

$$F = \frac{dE}{dx} \rightarrow dE = F dx = F V_G dt$$

$$\frac{dE}{dt} = F V_G = \frac{dE}{du} \frac{1}{h} F = -\frac{eE}{h} \frac{dE}{dk}$$

La ley de Newton se escribiría como $F = \mu \cdot A$

donde $\mu = \frac{h^2}{\frac{d^2 E}{dk^2}}$ y $F = \frac{h^2}{d^2 E / dk^2} \cdot A$

APÉNDICE

- Exámenes resueltos
- Soluciones ejercicios temas 3, 4 y 5
- Función Delta de Dirac ($\delta(x)$)
- Resumen de fórmulas
- Tabla de coeficientes CLEBSCH-GORDAN

FEBRERO 2002

2) Describa el espectro del desdoblamiento de un átomo con $1e^-$ correspondiente a la transición $3d \rightarrow 3p$ por efecto de:

a) Spin-órbita

b) B débil

c) En ausencia de campo externo teniendo en cuenta que el núcleo tiene un espín $I = 1/2$

Reglas de selección: $\Delta j = 0, \pm 1$ (no de $0 \rightarrow 0$) $\Delta m_j = 0, \pm 1$

$\Delta m_s = 0$; $\Delta m_l = 0, \pm 1$, $\Delta F = 0, \pm 1$

Si el átomo solo tiene un $e^- \rightarrow$ átomo hidrogenoide.

Tenemos que ver cómo se desdoblan los estados $3p$ y $3d$

analizando los apartados a, b y c con perturbaciones:

$3p \rightarrow n=3, l=1, m_l = -1, 0, 1, s = \frac{1}{2}, m_s = \pm \frac{1}{2}$

$3p \rightarrow g=6 \rightarrow |m_l m_s\rangle$

$\left\{ \begin{array}{l} 1-1+\rangle \\ 1-1-\rangle \\ 10+\rangle \\ 10-\rangle \\ 11+\rangle \\ 11-\rangle \end{array} \right.$	\longrightarrow	$\left\{ \begin{array}{l} 3/2, 3/2\rangle = 11+\rangle \\ 3/2, 1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (11-\rangle + \sqrt{2} 10+\rangle) \\ 1/2, 1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (\sqrt{2} 11-\rangle - 10+\rangle) \\ \vdots \end{array} \right.$
	\longrightarrow	$\left\{ \begin{array}{l} \text{cambiamos de} \\ \text{base al estado} \\ \text{total } L+S \end{array} \right.$

$3d \rightarrow n=3, l=2, m_l = -2, -1, 0, 1, 2, s = \frac{1}{2}, m_s = \pm \frac{1}{2}, g=10$

$|m_s\rangle = \{ |1-2+\rangle, |1-2-\rangle, |1-1+\rangle, |1-1-\rangle, |10+\rangle, |10-\rangle, |11+\rangle, |11-\rangle, |12+\rangle, |12-\rangle \}$

\hookrightarrow tendríamos que cambiar de base

a) la interacción S·O está descrita con el hamiltoniano:

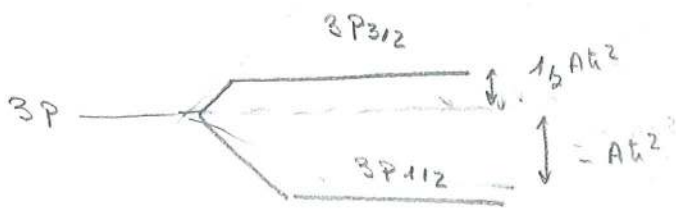
$$H = A \vec{S} \cdot \vec{L} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} E_{L,S,J} = \frac{1}{2} A \hbar^2 [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

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

Luego H es diagonal en la base de estados $|J M\rangle$

$3p \rightarrow l=1$ y S fijos $\rightarrow E_J = \frac{A \hbar^2}{2} [J(J+1) - \frac{11}{2}]$

$J_{max} = l+S = 3/2, J_{min} = \frac{1}{2}$



$$g = 4 \text{ (view de } m_j)$$

$$g = 2$$

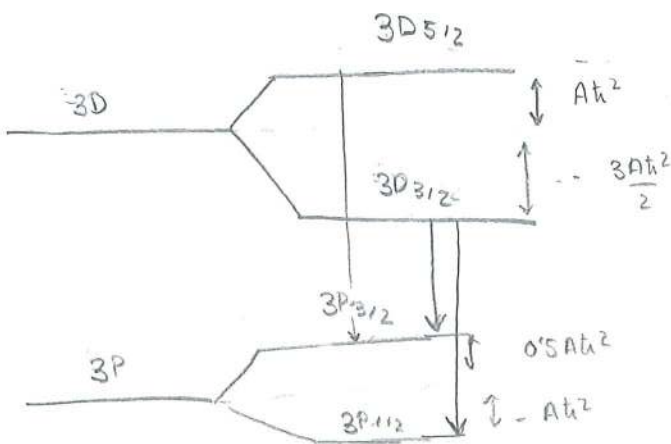
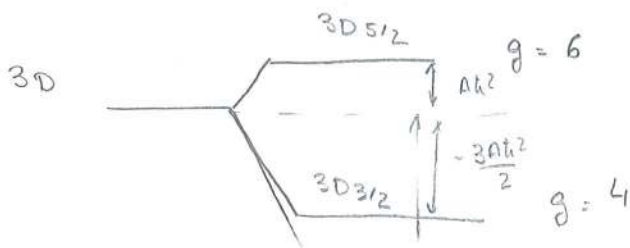
$$g_T = 6 \checkmark$$

Para el 3d

$$n = 3 \quad l = 2 \quad s = \frac{1}{2}$$

$$J = \frac{5}{2}, \frac{3}{2}$$

$$E_J = + \frac{1}{2} Ah^2 \left(J(J+1) - \frac{27}{4} \right)$$



Hay tres transiciones posibles, por tanto, para un e^- que pase de un estado 3D a 3P podríamos apreciar 3 líneas de emisión, las correspondientes a $3D_{5/2} \rightarrow 3P_{3/2}$

$$3D_{3/2} \rightarrow 3P_{3/2} \quad 3D_{3/2} \rightarrow 3P_{1/2}$$

b) El efecto de un campo débil en un átomo hidrogenoide de doble los niveles ya modificados por la interacción espín-orbita, siendo las energías de los niveles desdoblados:

$$E = g \mu_B B m_J \quad g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

g es el denominado factor de Landé

$$3p \rightarrow g = \frac{3}{2} - \frac{5}{8J(J+1)}$$

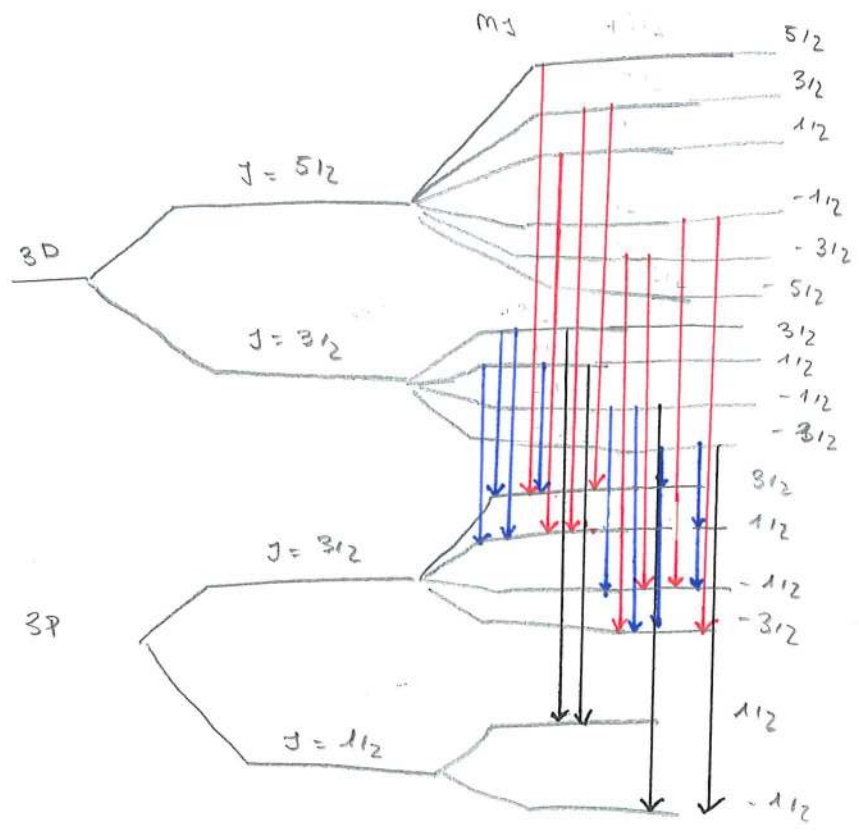
$$3d \rightarrow g = \frac{3}{2} - \frac{21}{8J(J+1)}$$

$$E(J=1/2, m_J) = \begin{cases} -\frac{1}{3} \mu_B B \\ \frac{1}{3} \mu_B B \end{cases}$$

$$E(J=3/2) = \begin{cases} -\frac{6}{5} \mu_B B \\ -2,5 \mu_B B \\ 2,5 \mu_B B \\ 6,5 \mu_B B \end{cases}$$

$$E(J=3/2, m_J) = \begin{cases} -2 \mu_B B \\ -2/3 \mu_B B \\ 2/3 \mu_B B \\ 2 \mu_B B \end{cases}$$

$$E(J=5/2) = \begin{cases} -3 \mu_B B \\ -9,5 \mu_B B \\ -3,5 \mu_B B \\ 3 \mu_B B \\ 9 \mu_B B \\ 15 \mu_B B \end{cases}$$



c) la perturbación ahora es:

$$H = \vec{J} \cdot \vec{S}$$

Solo participan los estados de espin.

Si tenemos en cuenta los estados ya doblados por S=0 el estado de espin no cambia.

$$S = \frac{1}{2} \quad J = \frac{1}{2} \quad \vec{J} = \vec{J} + \vec{S}$$

$$H = \frac{1}{3} (J^2 - S^2 - J^2)$$

En la base de estados comunes, los niveles de energía son:

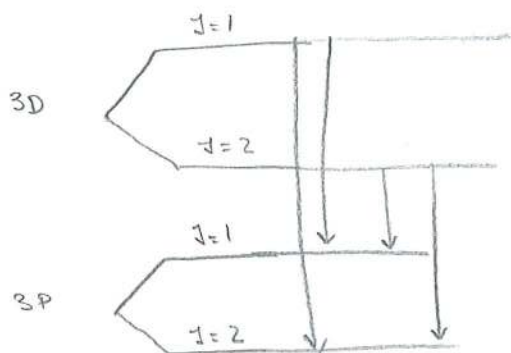
$$E = \frac{1}{2} \hbar^2 (J(J+1) - S(S+1) - J(J+1))$$

S e J están fijos $J_{\max} = 1$

$$E = \frac{1}{2} \hbar^2 (J(J+1) - 3/2) \quad J_{\min} = 0$$

$$E_1 = -\frac{3\hbar^2}{8} \quad E_2 = -\frac{3\hbar^2}{4}$$

Entonces, cada estado se dobla en otros dos



$$\Delta m_s = 0$$

$$\Delta m_l =$$

No estoy muy seguro.

3) Un haz de átomos de $s = \frac{1}{2}$ que se encuentran en el autoestado S_z con autovalores positivos atraviesa Stern-Gerlach:

a) Solo permite el paso de átomos con $S_z = +\hbar/2$

b) Solo $S_z = \hbar/2$ con $S_x = \vec{S} \cdot \hat{u}$ \hat{u} contenido en xOz que forma ángulo β con Oz

c) Solo átomos con $S_z = -\hbar/2$

¿ I_f/I_0 ? ¿Cómo debería estar orientado \hat{u} para maximizar la intensidad del haz final?

Un aparato de Stern-Gerlach permite el paso a átomos cuyo estado coincide con el del aparato.

En primer lugar, tenemos átomos en el estado de espín: $|+\rangle \rightarrow$ Autovalor de S_z positivo. $|\psi\rangle = \sqrt{I_0}|+\rangle$

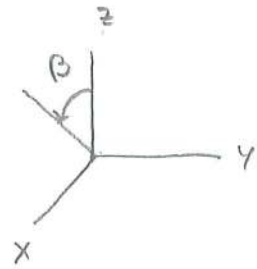
a) Como permite el paso de todos aquellos con valor S_z positivo, pasan todos los átomos:

$\frac{I_f}{I_0} = 1$ Además, los átomos seguirán en el estado más: $|+\rangle$

b) En el aparato b entran átomos en el estado $\sqrt{I_0}|+\rangle$. Debemos conocer cuál es la probabilidad de que atraviesen el aparato \rightarrow hay que construir la matriz de S_x

En general, para una dirección dada por los ángulos θ y φ , se tiene que en la base de autoestados de S_z $|+\rangle, |-\rangle$ la matriz correspondiente al operador de espín en esa dirección es:

$$S_{ze} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos\theta & \operatorname{sen}\theta e^{-i\varphi} \\ \operatorname{sen}\theta e^{i\varphi} & -\cos\theta \end{pmatrix}$$



En nuestro caso: $\theta = \beta$ $\varphi = 0$

$$S_{ze} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos\beta & \operatorname{sen}\beta \\ \operatorname{sen}\beta & -\cos\beta \end{pmatrix}$$

$$|+\rangle_e = \cos\frac{\beta}{2} |+\rangle + \operatorname{sen}\frac{\beta}{2} |-\rangle$$

$$|-\rangle_e = \operatorname{sen}\frac{\beta}{2} |+\rangle - \cos\frac{\beta}{2} |-\rangle$$

Vamos a calcular la probabilidad de que pasen los e^- :

$$P = |\langle +_e | + \rangle|^2 = \left| \cos\frac{\beta}{2} \langle + | + \rangle + \operatorname{sen}\frac{\beta}{2} \langle - | + \rangle \right|^2 = \cos^2\frac{\beta}{2}$$

Luego la intensidad detectada a la salida del aparato con respecto a la inicial será:

$$\frac{I_b}{I_a} = \frac{I_b}{I_0} = \cos^2\frac{\beta}{2}$$

El estado con el que emergen estos átomos es:

$$|\psi_b\rangle = \cos\frac{\beta}{2} |+\rangle + \operatorname{sen}\frac{\beta}{2} |-\rangle$$

El aparato c solo dice pasar aquellos con autovalor S_z

negativo: $|\langle - | \psi_b \rangle|^2 = \operatorname{sen}^2\frac{\beta}{2}$

$$\frac{I_c}{I_0} = \frac{I_0 \cos^2\frac{\beta}{2} \cdot \operatorname{sen}^2\frac{\beta}{2}}{I_0} = \cos^2\frac{\beta}{2} \operatorname{sen}^2\frac{\beta}{2}$$

Luego, la intensidad final del haz emergente será:

$$\frac{I_f}{I_0} = \cos^2 \frac{\beta}{2} \sin^2 \beta_{12}$$

Para maximizar esta intensidad:

$$\frac{d(I_f/I_0)}{d\beta} = -2 \cos \frac{\beta}{2} \cdot \sin \frac{\beta}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \sin^2 \frac{\beta}{2} + \cos^2 \frac{\beta}{2} \cdot 2 \cdot \sin \frac{\beta}{2} \cdot \cos \frac{\beta}{2} \cdot \frac{1}{2} =$$

$$= -\cos \frac{\beta}{2} \cdot \sin^3 \frac{\beta}{2} + \cos^3 \frac{\beta}{2} \cdot \sin \frac{\beta}{2} = 0$$

$$\cos \frac{\beta}{2} \sin \frac{\beta}{2} \left(-\sin^2 \frac{\beta}{2} + \cos^2 \frac{\beta}{2} \right) = 0$$

$$\cos \frac{\beta}{2} \sin \frac{\beta}{2} \cos \beta = 0$$

$$\left. \begin{array}{l} \cos \frac{\beta}{2} = 0 \rightarrow \beta = \pi \\ \sin \frac{\beta}{2} = 0 \rightarrow \beta = 0 \end{array} \right\} \text{máximos}$$
$$\cos \beta = 0 \rightarrow \beta = \frac{\pi}{2} \rightarrow \text{máximo}$$

El segundo aparato deberá estar orientado según el eje ox (en sentido +)

SEPT 2008

2) Un ion de $s=1$ y $\mu = 4 \cdot 10^{-27}$ J/T se encuentra en $S_x = +\hbar$. Se somete a la acción de un campo $\vec{B} = 200 \text{ G } \hat{u}$.

Calcular el t_{\min} que debe transcurrir para que el estado de espín de las moléculas sea el correspondiente a $S_x = -\hbar$

$$S_{\pm} \chi_m = \hbar \sqrt{2 - m(m \pm 1)} | \chi_{m \pm 1} \rangle \quad \vec{H} = \frac{\mu}{\hbar} \vec{S}$$

$$\vec{B} = B_0 \hat{u}$$

En presencia de este campo magnético, el hamiltoniano del sistema será:

$$H = - \vec{M}_s \cdot \vec{B}$$

Donde \vec{M}_s es el operador momento magnético de espín, que puede escribirse en función del operador angular de espín:

$$\vec{M}_s = \frac{2\mu_B}{\hbar} \vec{S} = \gamma \cdot \vec{S} \quad \gamma > 0$$

$$H = - \gamma \cdot \vec{S} \cdot \vec{B} = \underbrace{-\gamma B_0}_{\omega_0 > 0} S_z \rightarrow H = \omega_0 \cdot S_z \quad H = \frac{\omega_0 \hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Como necesitamos conocer la evolución en el tiempo:

$$H \cdot \psi(t) = i\hbar \frac{d\psi(t)}{dt}$$

$$|\psi(t)\rangle = a_+(t) |+\rangle + a_-(t) |-\rangle$$

↑
Esto es para $s = \frac{1}{2}$

$$\frac{\omega_0 \hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_+ \\ a_- \end{pmatrix} = i\hbar \begin{pmatrix} \dot{a}_+ \\ \dot{a}_- \end{pmatrix}$$

$$\frac{\omega_0}{2} a_+ = i \dot{a}_+ \rightarrow \ddot{a}_+ - \frac{\omega_0}{2i} a_+ = 0 \rightarrow \dot{a}_+ + \frac{i\omega_0}{2} a_+ = 0$$

$$-\frac{\omega_0}{2} a_- = i \dot{a}_- \rightarrow \dot{a}_- + \frac{\omega_0}{2i} a_- = 0 \rightarrow \dot{a}_- - \frac{i\omega_0}{2} a_- = 0$$

$$\frac{d(a_+)}{dt} = -\frac{i\omega_0}{2} a_+ \rightarrow \int \frac{d(a_+)}{a_+} = -\frac{i\omega_0}{2} \int dt \rightarrow \ln a_+ = -\frac{i\omega_0}{2} t + C$$

$$a_+ = C_+ e^{-i\omega_0 t / 2}$$

$$a_- = C_- e^{+i\omega_0 t / 2}$$

El estado inicial es $+\frac{\hbar}{2}$ para S_x :

$$\left. \begin{aligned} |+\rangle_+ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|+\rangle + |-\rangle) \\ a_+(0) &= \frac{1}{\sqrt{2}} = C_+ & a_-(0) &= C_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \end{aligned} \right\} \psi(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+\rangle + e^{i\omega_0 t} |-\rangle)$$

Tenemos que encontrar el tiempo para que el estado sea

$$|-\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+\rangle + i|-\rangle)$$

$$P_{-\frac{\hbar}{2}} = |\langle -_x | \psi(t) \rangle|^2 = \frac{1}{4} | \langle + | + \rangle + e^{i\omega_0 t} \langle + | - \rangle - i \langle - | + \rangle - i e^{i\omega_0 t} \langle - | - \rangle |^2 =$$

$$= \frac{1}{4} | 1 + e^{i(\omega_0 t - \frac{\pi}{2})} |^2 = \frac{1}{4} \cdot 2(1 + \cos(\omega_0 t - \frac{\pi}{2})) = \frac{1}{2} (1 + \cos(\omega_0 t - \frac{\pi}{2}))$$

$$(1 + e^{i\alpha})(1 + e^{-i\alpha}) = 2 + 2\cos\alpha$$

Como el estado final ES $|-\rangle_x$, esta probabilidad ha de

ser 1 para el tiempo que estamos buscando:

$$\frac{1}{2} (1 + \cos(\omega_0 t - \frac{\pi}{2})) = 1 \rightarrow \cos(\omega_0 t - \frac{\pi}{2}) = 1$$

$$\omega_0 t - \frac{\pi}{2} = 2\pi \rightarrow \boxed{t = \frac{5\pi}{2\omega_0} = \frac{5\pi}{-2 \times 80} = 10.35 \mu\text{s}}$$

$$\frac{\mu}{\hbar} \quad 16 = 10^{-4} \text{ T}$$

KABIA QUE HACERLO PARA ESPIN 1

3) Orbital molecular del estado fundamental de H_2 :

$$\psi = c_a \chi_a + c_b \chi_b$$

$\chi_a \rightarrow 1s$ del e^- en H

$\chi_b \rightarrow 2p$ del e^- en B

a) Determina la energía de este orbital con $H_{aa} = -13.61 \text{ eV}$,

$H_{bb} = -8.30 \text{ eV}$, $H_{ba} = -2.35 \text{ eV}$ y despreciando S_{ij}

b) Determina los coeficientes c_a y c_b

Para determinar orbitales moleculares se utilizan métodos variacionales, de tal manera que las ecuaciones a resolver para calcular las energías son:

$$\sum_j c_j (H_{ij} - S_{ij}E) = 0$$

En este caso:

$$c_a (H_{aa} - E) + c_b (H_{ab}) = 0$$

$$H_{ab} = H_{ba}$$

$$c_a (H_{ba}) + c_b (H_{bb} - E) = 0$$

Como es un sistema homogéneo, su determinante lo de ser nulo:

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} \\ H_{ab} & H_{bb} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$(H_{aa} - E)(H_{bb} - E) - H_{ab}^2 = 0 \rightarrow H_{aa}H_{bb} - H_{aa}E - H_{bb}E + E^2 - H_{ab}^2 = 0$$

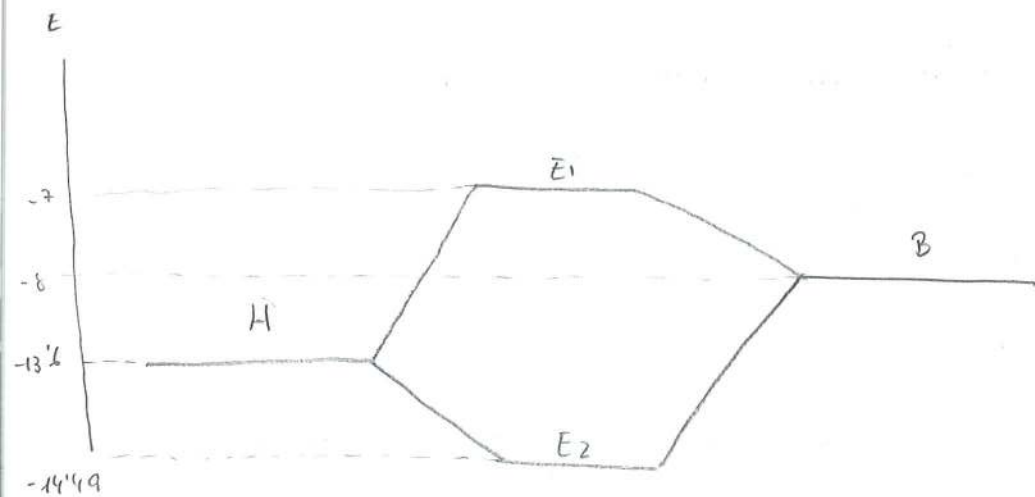
$$E^2 - (H_{aa} + H_{bb})E + H_{aa}H_{bb} - H_{ab}^2 = 0$$

$$E = \frac{H_{aa} + H_{bb} \pm \sqrt{H_{aa}^2 + H_{bb}^2 + 2H_{aa}H_{bb} - 4H_{aa}H_{bb} + 4H_{ab}^2}}{2} =$$

$$= \frac{H_{aa} + H_{bb} \pm \sqrt{(H_{aa} - H_{bb})^2 + 4H_{ab}^2}}{2}$$

$$E_1 = -7.4131 \text{ eV}$$

$$E_2 = -14.4968 \text{ eV}$$



El estado fundamental de la molécula es el de menor energía. Es decir, $E = -14.4968 \text{ eV}$

b) Delimitamos los coeficientes.

$$E = -10.95 \quad u = -2.35$$

$$\Delta = -2.65$$

$$\frac{H_{aa} + H_{bb}}{2} = E < 0$$

$$E_2 = E + \sqrt{\Delta^2 + |u|^2}$$

$$\frac{H_{aa} - H_{bb}}{2} = \Delta < 0$$

$$E_1 = E - \sqrt{\Delta^2 + |u|^2}$$

$$H_{ab} = u < 0$$

$$E_g = E_1 - E_2 = E + \sqrt{\Delta^2 + |u|^2} - E - \sqrt{\Delta^2 + |u|^2} = 2\sqrt{\Delta^2 + |u|^2}$$

$$E_g = 2\sqrt{\Delta^2 + |u|^2}$$

$$E_g^2 = 4|\Delta|^2 + 4|u|^2 \Rightarrow 1 = \frac{4|\Delta|^2}{E_g^2} + \frac{4|u|^2}{E_g^2}$$

$$\alpha_p = \frac{|\Delta|}{\sqrt{\Delta^2 + u^2}}$$

$$\alpha_c = \frac{|u|}{\sqrt{\Delta^2 + u^2}}$$

Ecuaciones:

$$C_a (H_{aa} - E_2) + C_b H_{ab} = 0 \Rightarrow C_a (\Delta + \sqrt{\Delta^2 + |u|^2}) = C_b |u|$$

$$\frac{C_b}{C_a} = \frac{\Delta + \sqrt{\Delta^2 + |u|^2}}{|u|} = \frac{|\Delta|}{|u|} \frac{\Delta + \sqrt{\Delta^2 + |u|^2}}{|u|} = -\frac{\alpha_p}{\alpha_c} \frac{1}{\alpha_c} = -\frac{\alpha_p + 1}{\alpha_c}$$

SEPT 2003

3) Problema nuclear en moléculas diatómicas y espectros moleculares.

El hamiltoniano del problema nuclear es:

$$H^D = T_n(\vec{R}_n) + V_n(\vec{R}_n) + \hat{E}^e(\vec{R}_n)$$

Para resolverlo, pasamos al sistema de coordenadas del

CM, dividiendo el problema en movimiento relativo y

movimiento del CM.

Para el CM nos quedan ondas libres, por lo que

causa de interés

$$\nabla^2 = \frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{d}{dR} \right) + \frac{1}{R^2} \frac{L^2}{\hbar^2}$$

Se aproxima $\frac{L^2}{MR^2} \approx \frac{L^2}{MR_0^2}$ y se resuelve para ambos

niveles

Esto da lugar a niveles vibracionales y rotacionales:

$$E_{JH}^{\text{rot}} = \frac{1}{2I} J(J+1)\hbar^2$$

$$E_{vib} = \frac{2^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} + E^e(R_0) + \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

Los niveles rot están separados en los microondas y los

vib en el infrarrojo.

$$\langle \phi | \phi \rangle = C_a \left(\chi_a + \frac{C_b}{C_a} \chi_b \right) = C_a \left(\chi_a - \frac{\alpha_{p+1}}{\alpha_c} \chi_b \right)$$

$$\alpha_p^2 + \alpha_c^2 = 1$$

$$\alpha_c^2 = 1 - \alpha_p^2 =$$

$$= (1 - \alpha_p)(1 + \alpha_p)$$

$$\langle \phi | \phi \rangle = C_a^2 \left(\langle \chi_a | \chi_a \rangle - \frac{\alpha_{p+1}}{\alpha_c} \langle \chi_a | \chi_b \rangle - \frac{\alpha_{p+1}}{\alpha_c} \langle \chi_b | \chi_a \rangle + \left(\frac{\alpha_{p+1}}{\alpha_c} \right)^2 \langle \chi_b | \chi_b \rangle \right)$$

Como despreciamos lo integral de solo pariente:

$$\langle \phi | \phi \rangle = C_a^2 \left(1 + \frac{(\alpha_{p+1})^2}{(1-\alpha_p)(1+\alpha_p)} \right) = 1$$

$$C_a^2 \cdot \left(\frac{1 - \alpha_p + \alpha_p + 1}{1 - \alpha_p} \right) = 1 \rightarrow C_a^2 \left(\frac{2}{1 - \alpha_p} \right) = 1$$

$$C_a = \sqrt{\frac{1 - \alpha_p}{2}}$$

$$\frac{\alpha_{p+1}}{\alpha_c} = \frac{\alpha_{p+1}}{\sqrt{1 - \alpha_p} \sqrt{1 + \alpha_p}} = \sqrt{\frac{1 + \alpha_p}{1 - \alpha_p}}$$

$$\left. \begin{array}{l} C_a = \sqrt{\frac{1 - \alpha_p}{2}} \\ \frac{\alpha_{p+1}}{\alpha_c} = \sqrt{\frac{1 + \alpha_p}{1 - \alpha_p}} \end{array} \right\} \phi = \left(\sqrt{\frac{1 - \alpha_p}{2}} \chi_a - \sqrt{\frac{1 + \alpha_p}{2}} \chi_b \right)$$

Valores numéricos: $\alpha_p = 0.7482$ $\alpha_c =$

$$\boxed{\begin{array}{l} C_a = 0.3548 \\ C_b = 0.9349 \end{array}}$$

1) El estado cuántico de un e^- es:

$$[\Psi](\vec{r}) = \begin{bmatrix} \psi_+(\vec{r}) \\ \psi_-(\vec{r}) \end{bmatrix}$$

¿ Probabilidad de medir S_y y que se obtenga el valor $\frac{\hbar}{2}$ indep de posición de e^- ? ¿ Prob de que al medir p (momento lineal) resulte \vec{p}_0 con espín $S_z = -\frac{\hbar}{2}$?

El estado del e^- viene descrito por el espínor

$$[\Psi(\vec{r})] = \begin{bmatrix} \langle \vec{r} | +\psi \rangle \\ \langle \vec{r} | -\psi \rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \psi(\vec{r}) \otimes |+\rangle \\ \psi(\vec{r}) \otimes |-\rangle \end{bmatrix}$$

Los autoestados de S_y son: $|+\rangle_y$ y $|-\rangle_y$

Nos interesa $|+\rangle_y = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+\rangle + i|-\rangle)$

$$P = \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{r} \cdot |\langle +_y | \Psi \rangle|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \vec{r} | +\psi \rangle + \frac{i}{\sqrt{2}} \langle \vec{r} | -\psi \rangle \right|^2 d\vec{r} =$$

$$= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi_+(\vec{r}) + i\psi_-(\vec{r})|^2 d\vec{r} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} (|\psi_+(\vec{r})|^2 + |\psi_-(\vec{r})|^2 + \psi_+^*(\vec{r})\psi_-(\vec{r}) + \psi_-(\vec{r})\psi_+^*(\vec{r})) d\vec{r}$$

Si suponemos que el espínor está normalizado:

$$P = \frac{1}{2} \left(1 + \int_{-\infty}^{\infty} [\psi_+^*(\vec{r})\psi_-(\vec{r}) + \psi_-(\vec{r})\psi_+^*(\vec{r})] d\vec{r} \right)$$

Para el momento y el espín:

$$P = |\langle \vec{p}_0 | \Psi \rangle|^2 = |\langle \vec{p}_0 | \psi_-(\vec{r}) \rangle|^2$$

El estado estacionario para el momento en esa dirección es

$$\psi = \frac{e^{i\vec{p}_0 \cdot \vec{r}}}{\sqrt{2\pi}}$$

$$p = \hbar k \rightarrow p_0 = \hbar k_0 \rightarrow k_0 = \frac{p_0}{\hbar}$$

$$g_+(\vec{h}) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle \vec{h} | \vec{r} \rangle \psi_+(\vec{r}) d\vec{r} \rightarrow g_+(k_0) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle \vec{h}_0 | \vec{r} \rangle \psi_+(\vec{r}) d\vec{r}$$

La función de probabilidad de momento es $|g_+(k)|^2 dk$

$$dk = \frac{1}{\hbar} dp$$

$$P_+ = \frac{|g_+(\vec{h}_0)|^2}{\|g_+(\vec{h}_0)\|^2} = \frac{|g_+(\frac{\vec{p}_0}{\hbar})|^2}{\|g_+(\frac{\vec{p}_0}{\hbar})\|^2} = \frac{\frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \langle \vec{p}_0 | \vec{r} \rangle \psi_+(\vec{r}) d\vec{r} \right|^2}{\|g_+(\frac{\vec{p}_0}{\hbar})\|^2}$$

$$\|g_+(\frac{\vec{p}_0}{\hbar})\|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\langle \vec{p}_0 | \vec{r} \rangle \psi_+(\vec{r}) d\vec{r}}{\hbar} \right|^2 \frac{d\vec{p}_0}{\hbar}$$

$$P = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\left| \int_{-\infty}^{\infty} \langle \vec{p}_0 | \vec{r} \rangle \psi_+(\vec{r}) d\vec{r} \right|^2}{\|g_+(\frac{\vec{p}_0}{\hbar})\|^2}$$

2) Base: $|\psi_1\rangle; |\psi_2\rangle; |\psi_3\rangle; |\psi_4\rangle; |\psi_5\rangle; |\psi_6\rangle$

$$H_0 = \hbar \omega_0 \begin{pmatrix} 5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 6 \end{pmatrix}$$

$$W = \hbar \omega_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 & -2 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 2 \\ -2 & 0 & 1 & 1 & 0 & -2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 2 & -2 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

a) Considerando W una perturbación, determina las energías

hasta el orden más bajo en b .

Para los autovalores de H que no están deg

$$E_i = E_i^0 + \langle \psi_i | W | \psi_i \rangle$$

↳ elemento de matriz de la diagonal de W

Solo se corrige a primer orden E_1 :

$$\boxed{E_1 = \hbar\omega_0 + 1 \cdot b\omega_0 = \omega_0 (6\hbar + b)}$$

E_1 y E_2 se corregiran a 2° orden:

$$E_i = E_i^0 + \langle \psi_i | W | \psi_i \rangle + \sum_{p \neq i} \frac{|\langle \psi_p | W | \psi_i \rangle|^2}{E_i - E_p}$$

Sumo a todos los elementos de la fila de W correspondiente a ψ_i

$$\boxed{E_1 = 5\hbar\omega_0 + \frac{|(1-1)b\omega_0|^2 + |2b\omega_0|^2}{5\hbar\omega_0 - \hbar\omega_0} + \frac{|b\omega_0|^2}{5\hbar\omega_0 - 6\hbar\omega_0} = 5\hbar\omega_0 + \frac{3b^2\omega_0}{4\hbar} + \frac{b^2\omega_0}{\hbar} = 5\hbar\omega_0 - \frac{1}{4} \frac{b^2\omega_0}{\hbar}}$$

$E_2 \Rightarrow$ tampoco se corrige a 2° orden

Para E_3 hay que hallar autovalores y autovectores del

subespacio de W :

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{vmatrix} 1-\lambda & 1 & 0 \\ 1 & 1-\lambda & 0 \\ 0 & 0 & 1-\lambda \end{vmatrix} =$$

$$= (1-\lambda)^3 - (1-\lambda) = 0 \rightarrow (1-\lambda)(1-\lambda)^2 - 1 = 0$$

$$1-\lambda=0 \rightarrow \lambda=1$$

$$1+\lambda^2-2\lambda-1=0$$

$$\lambda^2-2\lambda=0$$

$$\lambda(\lambda-2)=0 \rightarrow \lambda=0 \text{ or } \lambda=2$$

Se rompe la degeneración parcialmente

$$E_3^1 = \hbar\omega_0 + b\omega_0$$

$$E_3^2 = \hbar\omega_0 + 2b\omega_0$$

$$E_3^3 = \hbar\omega_0$$

b) El sistema se encuentra en $|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}|\psi_3\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}|\psi_4\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}|\psi_5\rangle$

Se mide E . ¿P nivel fund?

¿Estado nos medida?

El nivel de más baja energía, es decir, el fundamental, es E_3

Calculamos el autovector asociado a este autovalor:

$$\text{bwo} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = 0 \rightarrow \begin{aligned} x+y &= 0 \\ x-y &= 0 \rightarrow x=-y \\ z &= 0 \end{aligned}$$

$$|\chi\rangle = \psi_3 - \psi_4 \rightarrow |\chi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_3\rangle - |\psi_4\rangle)$$

$$P_{E_3} = |\langle \chi | \psi \rangle|^2 = \frac{1}{2} \cdot \left| \frac{1}{\sqrt{6}} - \frac{1}{\sqrt{6}} \right|^2 = 0$$

Luego el estado nos lo medido quedará igual ya que nunca se medirá E_3

3) Estructura fina: $n=3$

¿En cuántos niveles se desdobra si se prescinde de $H_{s=0}$?

¿Deg? Si se tiene en cuenta $H_{s=0}$, ¿en cuántos se desdobra? ¿Deg?

Si prescindimos del término $W_{s=0}$ nos quedará W_{mv}

$W_f = W_{mv} + W_D$. Este último operador es escalar, luego

será diagonal en la base de estados $|lm\rangle$, estados propios del átomo de hidrógeno para $n=3$.

Como el nivel $n=3$ es deg, había que hallar

$$\langle 3lmm_s | W_f | 3lmm_s \rangle = \langle 3lmm_s | W_{mv} | 3lmm_s \rangle + \langle 3lmm_s | W_0 | 3lmm_s \rangle$$

El primer producto escalar da como resultado:

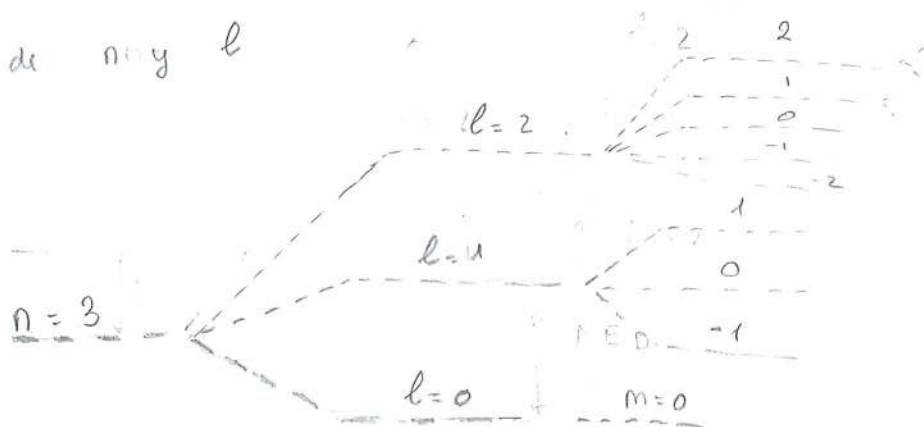
$$\Delta E_{mv} = \frac{1}{2} mc^2 \alpha^4 \left[\frac{3}{4} - \frac{n}{l+\frac{1}{2}} \right] \cdot \frac{1}{n^4} \quad \text{Donde } \alpha \text{ es la cte de estructura fina}$$

El 2º

$$\Delta E_D = \frac{1}{2} mc^2 \alpha^4 \left[\frac{1}{n^3} \right] \quad \text{si } l=0$$

$$= 0 \quad \text{si } l \neq 0$$

Por tanto, los desdoblamientos en la energía solo dependen de n y l



$$\Delta E_e = \frac{1}{2} mc^2 \alpha^4 \left[\frac{3}{4} - \frac{3}{l+\frac{1}{2}} \right] \cdot \frac{1}{3^4}$$

$$\Delta E_D = \frac{1}{2} mc^2 \alpha^4 \left[\frac{1}{3^4} \right] \quad \text{para } l=0$$

Los niveles se desdoblaron según l , ya que E_D únicamente aumenta la energía del nivel $l=0$.

El nivel $n=3$ se desdobra en 3 niveles: $l=0$, $l=1$ y $l=2$ con degeneraciones $g=10$, $g=6$ y $g=2$ respectivamente.

Si tenemos en cuenta el término espín-orbita, las energías se desdoblán según el número cuántico j , resultado de $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$

Los niveles de energía serán:

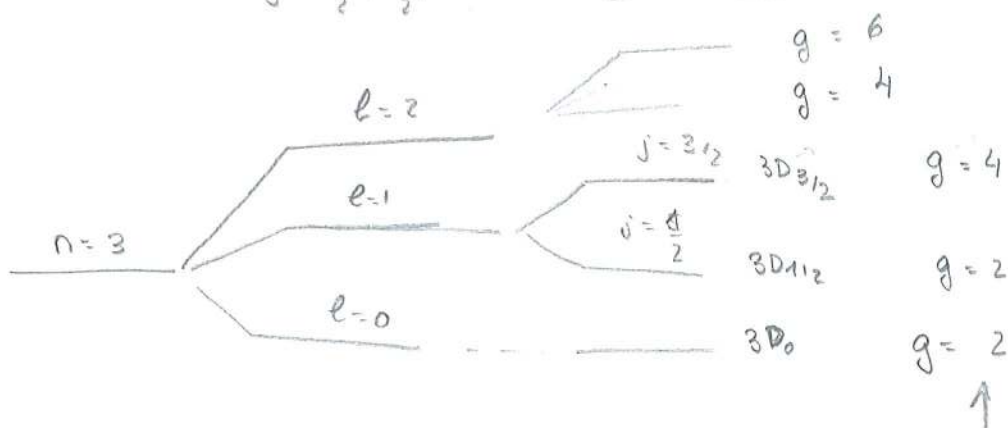
$$E = \frac{1}{2} mc^2 \alpha^4 \frac{1}{2n^3 l(l + \frac{1}{2})(l+1)} \cdot \begin{cases} l & j = l + \frac{1}{2} \\ -l - 1 & j = l - \frac{1}{2} \end{cases}$$

Para los niveles previamente desdoblados por W_{j^1}

$l=0 \rightarrow j=0 \rightarrow$ no se desdobra

$l=1 \rightarrow j = \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \rightarrow$ se desdobra en otros dos

$l=2 \rightarrow j = \frac{5}{2}, \frac{3}{2} \rightarrow$ se desdobra en otros 3

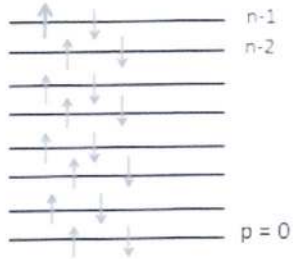


debido a los m_j

Tema 3

2n fermiones idénticos de espín 1/2

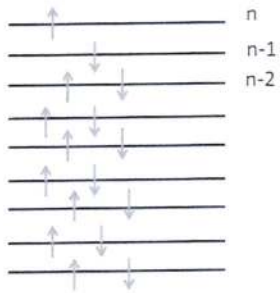
$$E_p = \left(p + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad p = 0, 1, 2, \dots$$



$$E = 2 \sum_{p=0}^{n-1} \left(p + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega = \hbar\omega \left[n + 2 \sum_{p=0}^{n-1} p \right]$$

$$\sum_{p=0}^{n-1} p = \frac{n(n-1)}{2}$$

$$\Rightarrow E = n^2 \hbar\omega \quad g = 1$$



$$E = 2 \sum_{p=0}^{n-2} \left(p + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega + \left(n - 1 + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega + \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega = \hbar\omega [n^2 + 1] \quad g = 4$$

El estado cuántico para una partícula es $\varphi_{n_x n_y} = \varphi_{n_x}(x) \varphi_{n_y}(y)$

$$E_{n_x n_y} = (n_x + n_y + 1) \hbar\omega$$

n_x	n_y	$E_{n_x n_y}$
0	0	$\hbar\omega$
1	0	$2\hbar\omega$
0	1	$2\hbar\omega$
2	0	$3\hbar\omega$
1	1	$3\hbar\omega$
0	2	$3\hbar\omega$

Partículas distintas:

$$E_0 = 3\hbar\omega$$

$$\psi = \varphi_0(x_1) \varphi_0(y_1) \varphi_0(x_2) \varphi_0(y_2) \varphi_0(x_3) \varphi_0(y_3) \quad g = 1$$

$$E_1 = 4\hbar\omega$$

$$\psi = \varphi_1(x_1) \varphi_0(y_1) \varphi_0(x_2) \varphi_0(y_2) \varphi_0(x_3) \varphi_0(y_3) \quad g = 6$$

Bosones idénticos de espín 0:

$$E_0 = 3\hbar\omega$$

$$\psi = \varphi_0(x_1) \varphi_0(y_1) \varphi_0(x_2) \varphi_0(y_2) \varphi_0(x_3) \varphi_0(y_3) \quad g = 1$$

$$E_1 = 4\hbar\omega$$

$$\psi_a = (\varphi_1(x_1) \varphi_0(x_2) \varphi_0(x_3)) (\varphi_0(y_1) \varphi_0(y_2) \varphi_0(y_3))$$

$$\psi_b = (\varphi_0(x_1) \varphi_0(x_2) \varphi_0(x_3)) (\varphi_1(y_1) \varphi_0(y_2) \varphi_0(y_3)) \quad g = 2$$

Para cada uno de los estados debemos simetrizar $(\varphi_1(x_1) \varphi_0(x_2) \varphi_0(x_3))$ o $(\varphi_0(y_1) \varphi_0(y_2) \varphi_0(y_3))$.

Fermiones idénticos de espín $\frac{1}{2}$:

20	11	02
10		01
00		

$E_0 = 4\hbar\omega$

$DET[|1:00\rangle |2:00\rangle |3:10\rangle] \quad 2$

$DET[|1:00\rangle |2:00\rangle |3:01\rangle] \quad 2$
 $g = 4$

$E_1 = 5\hbar\omega$

$DET[|1:00\rangle |2:10\rangle |3:10\rangle] \quad 2$

$DET[|1:00\rangle |2:01\rangle |3:01\rangle] \quad 2$

$DET[|1:00\rangle |2:10\rangle |3:01\rangle] \quad 8$

+++ + + -, + - +, - + +, + - -, - + -, - - +, - - -

$DET[|1:00\rangle |2:00\rangle |3:20\rangle] \quad 2$

$DET[|1:00\rangle |2:00\rangle |3:11\rangle] \quad 2$

$DET[|1:00\rangle |2:00\rangle |3:02\rangle] \quad 2$
 $g = 18$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_2(x_1)\varphi_1(x_2)] \frac{1}{\sqrt{2}}[|++\rangle]$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_2(x_1)\varphi_1(x_2)] \frac{1}{\sqrt{2}}[|+-\rangle + |-+\rangle]$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_2(x_1)\varphi_1(x_2)] \frac{1}{\sqrt{2}}[|--\rangle]$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) + \varphi_2(x_1)\varphi_1(x_2)] \frac{1}{\sqrt{2}}[|+-\rangle - |-+\rangle]$$

$S^2, S_z \quad S = s_1 + s_2$

$\psi(r_1)\psi(r_2)|\chi\rangle \quad |\chi\rangle = |SM\rangle$

$S = s_1 + s_2 \Rightarrow S = 0, 1, 2$

$|22\rangle = |11\rangle \quad |11\rangle \equiv |m_{s1}m_{s2}\rangle \quad m_{s1,2} = -1, 0, 1$

$|21\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|10\rangle + |01\rangle]$

$|20\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}|1-1\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|01\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}|-11\rangle$

$|2-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|0-1\rangle + |-10\rangle]$

$|22\rangle = |-1-1\rangle$

$|11\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|10\rangle - |01\rangle]$

$|10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|1-1\rangle - |-11\rangle]$

$|1-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|0-1\rangle - |-10\rangle]$

$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}[|1-1\rangle - |00\rangle + |-11\rangle]$

$|\Psi\rangle = \psi(r_1)\psi(r_2)[|1-1\rangle - |00\rangle + |-11\rangle + |11\rangle]$

$$|\chi\rangle = |\varphi_1\rangle + \frac{i}{\sqrt{3}}|\varphi_2\rangle$$

$$|\omega\rangle = \frac{\sqrt{3}}{4}|\varphi_1\rangle - \frac{i}{4}|\varphi_2\rangle$$

$$\langle\chi|\omega\rangle = 0$$

$$\langle\chi|\chi\rangle = 4 \text{ y } \langle\omega|\omega\rangle = 1/4$$

$$|\psi\rangle = C[|\chi\omega\rangle + |\omega\chi\rangle]$$

$$\langle\psi|\psi\rangle = C^2[\langle\chi\omega| + \langle\omega\chi|][|\chi\omega\rangle + |\omega\chi\rangle] = C^2[\langle\chi|\chi\rangle\langle\omega|\omega\rangle + \langle\omega|\omega\rangle\langle\chi|\chi\rangle]$$

$$= C^2\left[4\frac{1}{4} + \frac{1}{4}4\right] = C^2 \cdot 2$$

$$\Rightarrow |\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\chi\omega\rangle + |\omega\chi\rangle]$$

El autovector correspondiente a $E = E_1 + E_2$ es $|E_1 E_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\varphi_1 \varphi_2\rangle + |\varphi_2 \varphi_1\rangle]$ de modo que la probabilidad es

$$P(E_1 E_2) = |\langle E_1 E_2 | \psi \rangle|^2 = \left| \underbrace{\langle \varphi_1 \varphi_2 | \chi \omega \rangle}_{\text{término directo}} + \underbrace{\langle \varphi_1 \varphi_2 | \omega \chi \rangle}_{\text{término de intercambio}} \right|^2 = \frac{1}{4}$$

$$J_{12} = \langle \varphi_1 \varphi_2 | V' | \varphi_1 \varphi_2 \rangle = \iint dx_1 dx_2 \varphi_1^*(x_1) \varphi_2^*(x_2) V' \varphi_1(x_1) \varphi_2(x_2)$$

$$= \iint dx_1 dx_2 |\varphi_1(x_1)|^2 |\varphi_2(x_2)|^2 V'$$

$$K_{12} = \langle \varphi_1 \varphi_2 | V' | \varphi_2 \varphi_1 \rangle = \iint dx_1 dx_2 \varphi_1^*(x_1) \varphi_2^*(x_2) V' \varphi_2(x_1) \varphi_1(x_2)$$

$$= \iint dx_1 dx_2 \varphi_1^*(x_1) \varphi_2(x_1) V' \varphi_2^*(x_2) \varphi_1(x_2)$$

$$J_{12} = K_{12} = \frac{W_0}{D}$$



a) Nivel fundamental:

$$E_1 = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \quad g = 1$$

1° Nivel excitado:

$$E_2 = \frac{5\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \quad g = 4$$

b) $V(x_1, x_2) = C(x_1 - x_2)^2$

$$E_1 \rightarrow |\psi_1\rangle = \varphi_1(x_1)\varphi_1(x_2) \frac{1}{\sqrt{2}}[|+-\rangle - |-+\rangle]$$

E_2 :

$$|\psi_{2++}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)]|++\rangle$$

$$|\psi_{2+-}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2)|+-\rangle - \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)|-+\rangle]$$

$$|\psi_{2-+}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2)|-+\rangle - \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)|+-\rangle]$$

$$|\psi_{2--}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)]|--\rangle$$

c,d) Al aparecer la perturbación el nivel E_2 se desdobra en dos: E_2^S y E_2^T

$$E_2^S = 2CL^2 \left[\frac{1}{12} - \frac{5}{16\pi^2} - \frac{256}{81\pi^4} \right] \quad g = 1$$

$$E_2^T = 2CL^2 \left[\frac{1}{12} - \frac{5}{16\pi^2} + \frac{256}{81\pi^4} \right] \quad g = 3$$

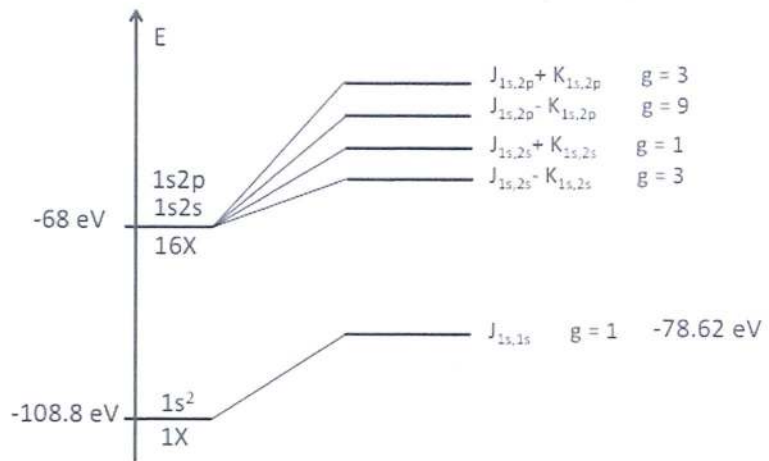
e)

$$|\psi_S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) + \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)] \frac{1}{\sqrt{2}}[|+-\rangle - |-+\rangle]$$

$$|\psi_{T1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)]|++\rangle$$

$$|\psi_{T2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)] \frac{1}{\sqrt{2}}[|+-\rangle + |-+\rangle]$$

$$|\psi_{T1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)]|--\rangle$$



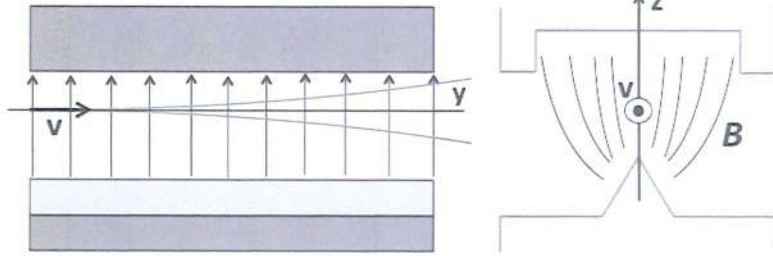
$$J_{1s,1s} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{5Z}{8a_0}$$

$$E_{1s,1s} = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^2}{a_0} \left[1 - \frac{5}{8Z} \right]$$

$$Z = 2 \quad \rightarrow \quad E_{1s,1s} = -74.8 \text{ eV}$$

$$E_{1s,1s} = -77.45 \text{ eV} \quad \leftarrow \quad \text{Método Variacional}$$

Tema 4



$$B = B\hat{z} \Rightarrow F = M_z \vec{v} B$$

$$M_z = \mu_B M_J \text{ siendo } M_J \hbar \text{ autovalor de } J_z$$

$$\text{K: } [\text{Ar}]4s^1$$

$$L = 0 \quad S = \frac{1}{2} \Rightarrow J = \frac{1}{2} \Rightarrow {}^2S_{1/2} \rightarrow M_J = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \Rightarrow 2 \text{ líneas}$$

$$\text{Bc: } [\text{He}]2s^2 \text{ Capa cerrada} \rightarrow L = 0 \quad S = 0 \Rightarrow J = 0 \Rightarrow {}^1S_0 \Rightarrow 1 \text{ línea}$$

$$\text{Ag: } [\text{Kr}]4d^{10}5s^1$$

$$L = 0 \quad S = \frac{1}{2} \Rightarrow J = \frac{1}{2} \Rightarrow {}^2S_{1/2} \rightarrow M_J = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \Rightarrow 2 \text{ líneas}$$

$$\text{Ar}(18) \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \Rightarrow L = 0 \quad S = 0 \Rightarrow J = 0 \quad {}^1S_0 \quad g = 1$$

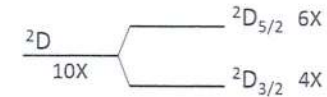
$$\text{K}(19) \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 \equiv [\text{Ar}]4s^1 \Rightarrow L = 0 \quad S = 1/2 \Rightarrow \\ \Rightarrow J = 1/2 \Rightarrow {}^2S_{1/2} \quad g = 2$$

\Rightarrow La IRC no rompe la degeneración (1 solo término).
La interacción espín - órbita tampoco rompe la degeneración.

$$\text{Sc}(21) \rightarrow [\text{Ar}]3d^1 4s^2 \Rightarrow L = 2 \quad S = 1/2 \Rightarrow {}^2D \Rightarrow g = 10$$

\Rightarrow La IRC no rompe la degeneración (1 solo término).

$$J = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$$

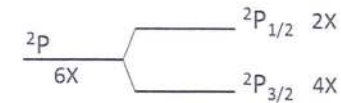


La diferencia entre los niveles desdoblados se debe a la interacción espín - órbita.

$$\text{Br}(35) \rightarrow [\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^5 \Rightarrow L = 1 \quad S = 1/2 \Rightarrow {}^2P \Rightarrow g = 6$$

\Rightarrow La IRC no rompe la degeneración (1 solo término).

$$J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$$



La diferencia entre los niveles desdoblados se debe a la interacción espín - órbita.

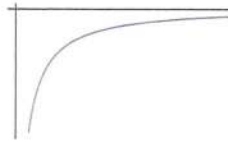
$$E_{SO} = \frac{1}{2} A \hbar^2 [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

L y S son los del término $^{2S+1}L \Rightarrow E_{SO}$ depende de J

Si $A > 0 \rightarrow$ si J aumenta $\Rightarrow E_{SO}$ aumenta

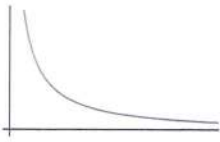
Si $A < 0 \rightarrow$ si J aumenta $\Rightarrow E_{SO}$ disminuye

Para el átomo de H $\rightarrow A = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} > 0 \rightarrow$



Lo extendemos a un átomo multielectrónico:

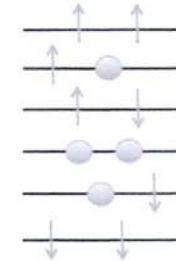
Si hay dos o más electrones en subcapa abierta $\rightarrow A \propto \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} > 0$



Pero si tenemos huecos $\rightarrow A \propto \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} < 0$

$$L = 0 \quad s_1 = 1; \quad s_2 = 1 \Rightarrow S = 0, 1, 2$$

$$\Rightarrow \quad {}^1S (g = 1) \quad {}^3S (g = 3) \quad {}^5S (g = 5)$$



$$\Rightarrow g = 6$$

$M_S \rightarrow$	-2	-1	0	1	2
$M_L \downarrow$					
0	1	1	2	1	1

$${}^5S \Rightarrow L = 0 \quad S = 2 \Rightarrow M_S = -2, -1, 0, 1, 2 \rightarrow \text{sí está}$$

$M_S \rightarrow$	-2	-1	0	1	2
$M_L \downarrow$					
0	0	0	1	0	0

$${}^3S \Rightarrow L = 0 \quad S = 1 \Rightarrow M_S = -1, 0, 1 \rightarrow \text{no está}$$

$${}^1S \Rightarrow L = 0 \quad S = 0 \Rightarrow M_S = 0 \rightarrow \text{sí está}$$

Resultan los términos

$$\Rightarrow \quad {}^1S (g = 1) \quad {}^5S (g = 5)$$

np^2

$$l_1 = 1, l_2 = 1 \Rightarrow L = 0, 1, 2. \quad s_1 = s_2 = \frac{1}{2} \Rightarrow S = 0, 1.$$

Esto da lugar a:

$${}^1S (g = 1); {}^3S (g = 3); {}^1P (g = 3); {}^3P (g = 9); {}^1D (g = 5); {}^3D (g = 15)$$

donde vemos que la suma de las degeneraciones es 36.

m_l					
	-1	0	1	M_L	M_S
1	↑↓			-2	0
2		↑↓		0	0
3			↑↓	2	0
4	↑	↑		-1	1
5	↑		↑	0	1
6		↑	↑	1	1
7	↑	↓		-1	0
8	↑		↓	0	0
9		↑	↓	1	0
10	↓	↑		-1	0
11	↓		↑	0	0
12		↓	↑	1	0
13	↓	↓		-1	-1
14	↓		↓	0	-1
15		↓	↓	1	-1

m_l					
	-1	0	1	M_L	M_S
1	↑↑			-2	0
2		↑↑		0	0
3			↑↑	2	0
4	↓↓			-1	1
5		↓↓		0	1
6			↓↓	1	1

m_l					
	-1	0	1	M_L	M_S
1	↑↓			-2	0
2		↑↓		0	0
3			↑↓	2	0
4	↑	↑		-1	1
5	↑		↑	0	1
6		↑	↑	1	1
7	↑	↓		-1	0
8	↑		↓	0	0
9		↑	↓	1	0
10	↓	↑		-1	0
11	↓		↑	0	0
12		↓	↑	1	0
13	↓	↓		-1	-1
14	↓		↓	0	-1
15		↓	↓	1	-1

m_l					
	-1	0	1	M_L	M_S
1	↑↓			-2	0
2		↑↓		0	0
3			↑↓	2	0
4	↑	↑		-1	1
5	↑		↑	0	1
6		↑	↑	1	1
7	↑	↓		-1	0
8	↑		↓	0	0
9		↑	↓	1	0
10	↓	↑		-1	0
11	↓		↑	0	0
12		↓	↑	1	0
13	↓	↓		-1	-1
14	↓		↓	0	-1
15		↓	↓	1	-1

m_l					
	-1	0	1	M_L	M_S
1	↑↑			-2	0
2		↑↑		0	0
3			↑↑	2	0
4	↓↓			-1	1
5		↓↓		0	1
6			↓↓	1	1

Se(34): $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$

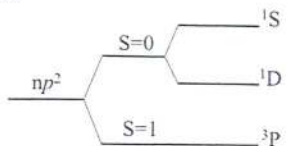
Contamos los dos huecos \Rightarrow Tenemos dos partículas de $l = 1$ y $s = 1/2$

	m_l			M_l	M_s
	-1	0	1		
1	$\uparrow\downarrow$			-2	0
2		$\uparrow\downarrow$		0	0
3			$\uparrow\downarrow$	2	0
4	\uparrow	\uparrow		-1	1
5	\uparrow		\uparrow	0	1
6		\uparrow	\uparrow	1	1
7	\uparrow	\downarrow		-1	0
8	\uparrow		\downarrow	0	0
9		\uparrow	\downarrow	1	0
10	\downarrow	\uparrow		-1	0
11	\downarrow		\uparrow	0	0
12		\downarrow	\uparrow	1	0
13	\downarrow	\downarrow		-1	-1
14	\downarrow		\downarrow	0	-1
15		\downarrow	\downarrow	1	-1

Los términos resultantes son:

$^1S (g = 1)$; $^3P (g = 9)$; $^1D (g = 5)$ con lo que la suma de las degeneraciones es 15.

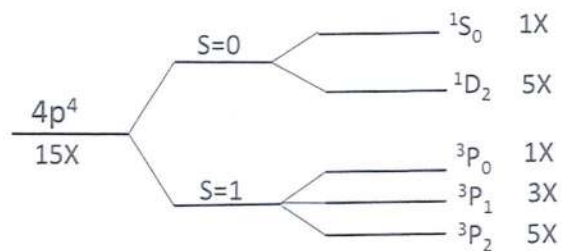
De acuerdo con las reglas de Hund, los niveles desdoblados por la IRC se ordenan de la siguiente forma:



$$^1S \rightarrow L = 0 \quad S = 0 \Rightarrow J = 0 \Rightarrow ^1S_0$$

$$^1D \rightarrow L = 2 \quad S = 0 \Rightarrow J = 2 \Rightarrow ^1D_2$$

$$^3P \rightarrow L = 1 \quad S = 1 \Rightarrow J = 0, 1, 2 \Rightarrow ^3P_0, \quad ^3P_1, \quad ^3P_2$$



Término de los elementos:

Term symbol of the chemical elements [Ho]

Background color shows subcategory in the metal-metalloid-nonmetal trend.

Metal: Alkali metal, Alkaline earth metal, Lanthanide, Actinide, Transition metal, Posttransition metal, Metalloid, Nonmetal, Unknown chemical properties, Reactive nonmetal, Noble gas.

$${}^7F \rightarrow L = 3 \quad 2S + 1 = 7 \Rightarrow S = 3 \quad g = (2S + 1)(2L + 1) = 49$$

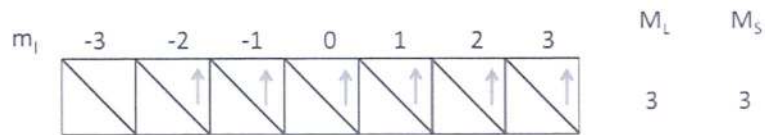
$$S = 3 \Rightarrow M_S = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$$

Los M_S son números enteros \Rightarrow El número de electrones es par.

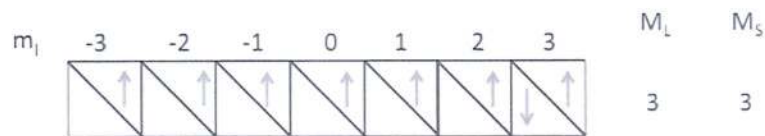
Si M_S debe llegar a 3 y $-3 \Rightarrow$ Tenemos al menos 6 electrones.

En un orbital d no entran 6 electrones de modo que sea $M_S = 3$ o -3

En un orbital f sí puede ser. De modo que tenemos f^6



Y también puede ser f^8

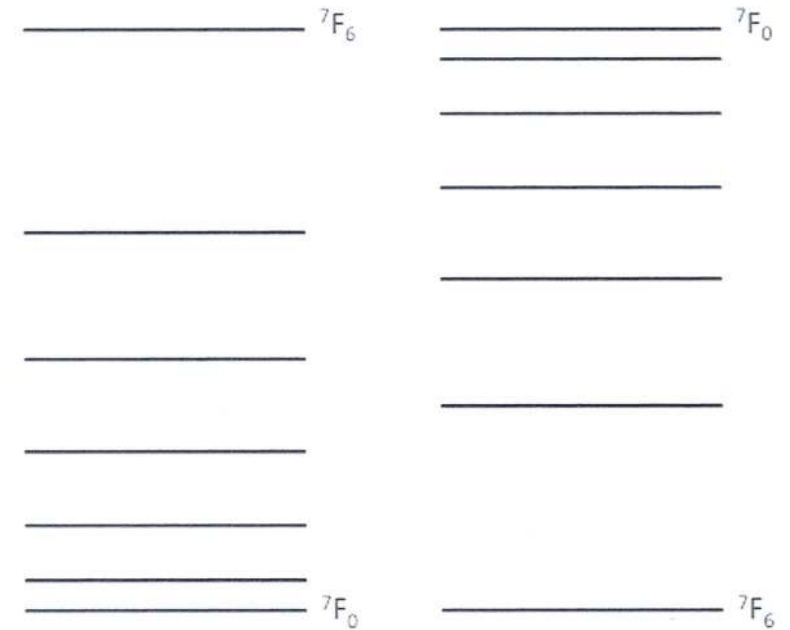
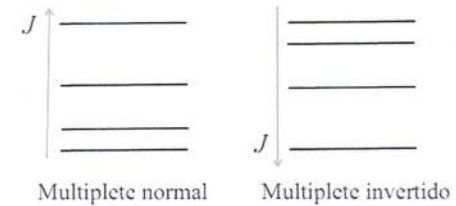


Espín - órbita:

$$|L - S| \leq J \leq L + S \Rightarrow J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$$

$$\Rightarrow {}^7F_0 (1) \quad {}^7F_1 (3) \quad {}^7F_2 (5) \quad {}^7F_3 (7) \quad {}^7F_4 (9) \quad {}^7F_5 (11) \quad {}^7F_6 (13)$$

$$\frac{\Delta E_{SO}(J, J-1)}{\Delta E_{SO}(J-1, J-2)} = \frac{J}{J-1}$$



Term symbol of the chemical elements [180]

Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18

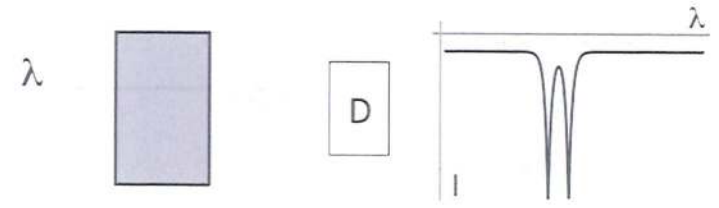
Background color shows subcategory in the metal-metalloid-nonmetal trend.

Alkali metal Alkaline earth metal Lanthanide Actinide Transition metal Post-transition metal Metalloid Metal Nonmetal Unknown chemical properties

Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

Estado fundamental: $l = 0 \quad s = 1/2 \Rightarrow L = 0 \quad S = 1/2 \Rightarrow J = 1/2$

El término espectroscópico es $\rightarrow {}^2S_{1/2} \quad (g = 2)$



- $^{62}\text{Sm}: [\text{Xe}]6s^2 4f^6$ $^{63}\text{Eu}: [\text{Xe}]6s^2 4f^7$ $^{64}\text{Gd}: [\text{Xe}]6s^2 4f^7 5d$ $^{65}\text{Tb}: [\text{Xe}]6s^2 4f^9$
 $^{94}\text{Pu}: [\text{Rn}]7s^2 5f^6$ $^{95}\text{Am}: [\text{Rn}]7s^2 5f^7$ $^{96}\text{Cm}: [\text{Rn}]7s^2 5f^7 6d$ $^{97}\text{Bk}: [\text{Rn}]7s^2 5f^9$

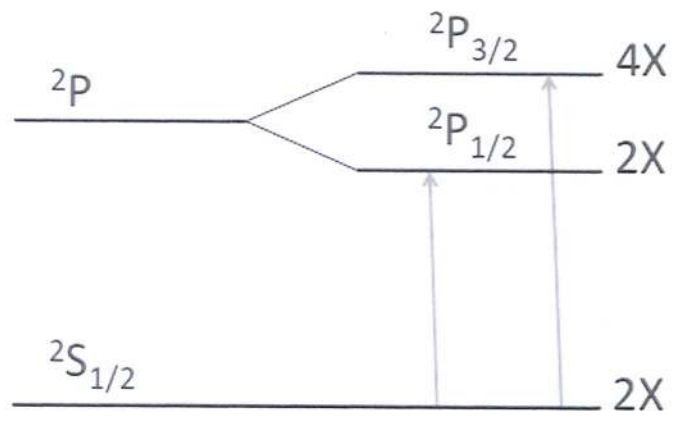
$$\left\{ \frac{5f}{6p} \frac{6d}{7s} \right\}$$

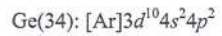
$$\left\{ \frac{4f}{6s} \frac{5d}{6s} \right\}$$

1º nivel excitado: $1s^2 2s^2 2p^6 3p^1$

$l = 1 \quad s = 1/2 \Rightarrow L = 1 \quad S = 1/2 \Rightarrow J = 1/2, 3/2$

Resultan $\rightarrow {}^2P_{1/2} \quad (g = 2) \quad {}^2P_{3/2} \quad (g = 4)$





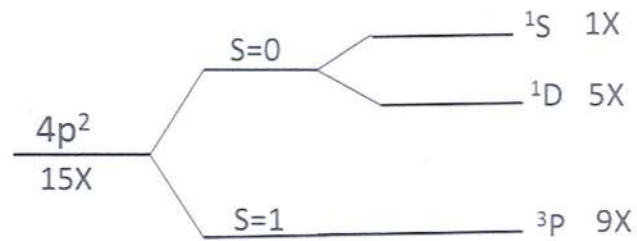
⇒ Tenemos dos partículas de $l = 1$ y $s = 1/2$

	m_l			M_l	M_s
	-1	0	1		
1	↑↓			-2	0
2		↑↓		0	0
3			↑↓	2	0
4	↑	↑		-1	1
5	↑		↑	0	1
6		↑	↑	1	1
7	↑	↓		-1	0
8	↑		↓	0	0
9		↑	↓	1	0
10	↓	↑		-1	0
11	↓		↑	0	0
12		↓	↑	1	0
13	↓	↓		-1	-1
14	↓		↓	0	-1
15		↓	↓	1	-1

Los términos resultantes son:

1S ($g = 1$); 3P ($g = 9$); 1D ($g = 5$) con lo que la suma de las degeneraciones es 15.

De acuerdo con las reglas de Hund, los niveles desdoblados por la IRC se ordenan de la siguiente forma:



Ahora se aplica un campo magnético débil.

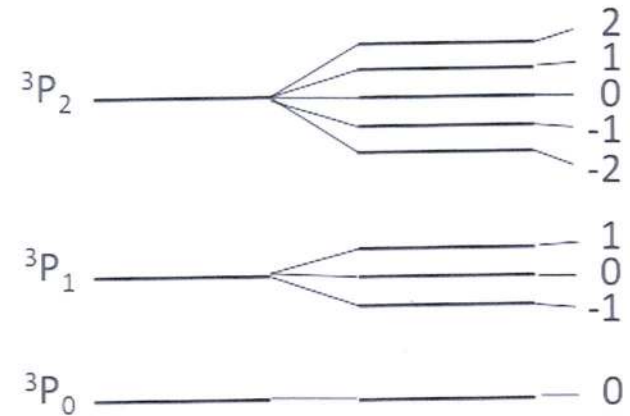
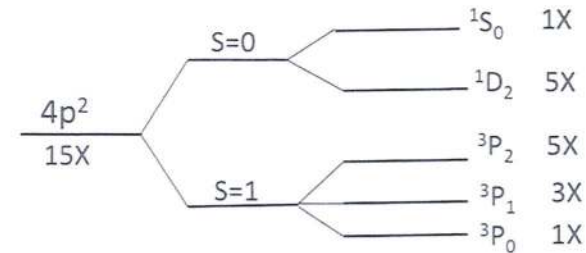
Como B es débil primero actúa espín - órbita:

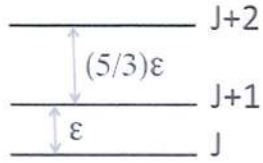
$$E(M_J) = E(^{2S+1}L_J) + g|\mu_B| M_J B$$

$$^1S \rightarrow L = 0 \quad S = 0 \Rightarrow J = 0 \Rightarrow ^1S_0$$

$$^1D \rightarrow L = 2 \quad S = 0 \Rightarrow J = 2 \Rightarrow ^1D_2$$

$$^3P \rightarrow L = 1 \quad S = 1 \Rightarrow J = 0, 1, 2 \Rightarrow ^3P_0, \quad ^3P_1, \quad ^3P_2$$





$$\frac{(5/3)\epsilon}{\epsilon} = \frac{5}{3} = \frac{J+2}{J+1} \Rightarrow 5(J+1) = 3(J+2) \Rightarrow J = \frac{1}{2}$$

- _____ J=5/2
- _____ J=3/2
- _____ J=1/2

$$J = |L - S|, \dots, L + S$$

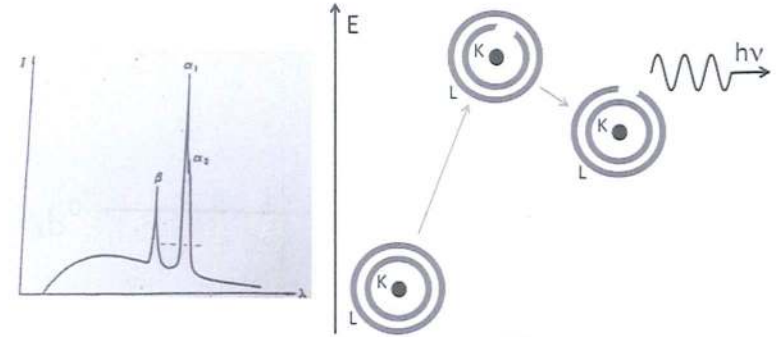
$$\begin{cases} L + S = \frac{5}{2} \\ |L - S| = \frac{1}{2} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \left\{ \begin{array}{l} L + S = \frac{5}{2} \\ L - S = \frac{1}{2} \end{array} \right\} \rightarrow A \\ \left\{ \begin{array}{l} L + S = \frac{5}{2} \\ L - S = -\frac{1}{2} \end{array} \right\} \rightarrow B \end{cases}$$

$$A \rightarrow 2L = \frac{5}{2} + \frac{1}{2} = 3 \Rightarrow L = \frac{3}{2} \text{ No puede ser.}$$

$$B \rightarrow 2L = \frac{5}{2} - \frac{1}{2} = 2 \Rightarrow L = 1 \Rightarrow S = \frac{3}{2}$$

Resultan los términos:

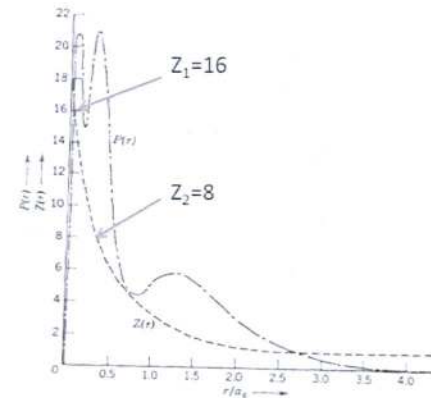
$${}^4P_{1/2} \quad {}^4P_{3/2} \quad {}^4P_{5/2}$$



$$E_n = -\left(\frac{Z_n}{n}\right)^2 13.6 \text{ eV} \quad Z_n = ?$$

$Z_n = Z(r)]_{r=\text{radio de la capa } n}$ y $Z(r) \rightarrow Z$ cuando $r \rightarrow 0$, y $Z(r) \rightarrow 1$ cuando $r \rightarrow \infty$

$$V(r) = -\frac{Z(r)e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$



$$\Rightarrow \text{Ar} \rightarrow Z_1 = Z_{\text{Ar}} - 2 = 18 - 2 \quad Z_2 = Z_{\text{Ar}} - 10 = 18 - 10$$

$$\Rightarrow \text{Fe} \rightarrow Z_1 = Z_{\text{Fe}} - 2 = 26 - 2 \quad Z_2 = Z_{\text{Fe}} - 10 = 26 - 10$$

$$E_K = E_n|_{n=1} = -\frac{(26-2)^2}{1^2} 13.6 \text{ eV} = -7.83 \times 10^3 \text{ eV}$$

hace falta

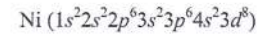
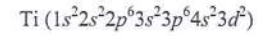
$$V_{\text{aceleración}} = 7.83 \times 10^3 \text{ eV}$$

$$h\nu = \frac{(26-2)^2}{1^2} 13.6 \text{ eV} - \frac{(26-10)^2}{2^2} 13.6 \text{ eV} \approx 6923 \text{ eV}$$

$$\frac{hc}{\lambda} = 6923 \text{ eV} \times 1.603 \times 10^{-19} \frac{\text{Joule}}{\text{eV}} \Rightarrow \lambda = 1.78 \text{ \AA}$$

Experimentalmente se mide $\lambda = 1.94 \text{ \AA}$

El error está en la estimación de Z_2 .



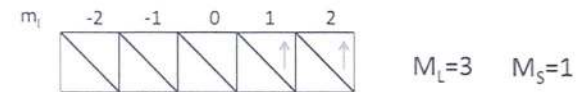
2 electrones o 2 huecos en un orbital d .

$$\Rightarrow l_1 = 2 \quad l_2 = 2 \quad \Rightarrow L = 0, 1, 2, 3, 4$$

$$\Rightarrow s_1 = 1/2 \quad s_2 = 1/2 \quad \Rightarrow S = 0, 1$$

$$\text{Máxima multiplicidad} \Rightarrow S = 1 \Rightarrow M_S = -1, 0, 1$$

\Rightarrow espines paralelos



$$\Rightarrow L = 3 \quad S = 1 \quad \Rightarrow \text{El término } {}^{2S+1}L \text{ es } {}^3F$$

$$J = 2, 3, 4 \Rightarrow \begin{cases} \text{Ti} & \Rightarrow {}^3F_2 \\ \text{Ni} & \Rightarrow {}^3F_4 \end{cases}$$

Tema 5

$$\phi = a\varphi_a + b\varphi_b$$

$$\sum_{j=1}^N (H_{ij} - S_{ij}E)C_j = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N$$

$$\begin{cases} (H_{aa} - E)a + (H_{ab} - SE)b = 0 \\ (H_{ab} - SE)a + (H_{bb} - E)b = 0 \end{cases}$$

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - SE \\ H_{ab} - SE & H_{bb} - E \end{vmatrix} = 0$$

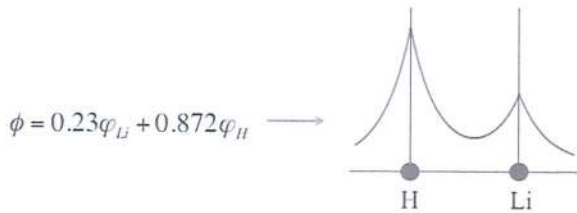
$$0.774E^2 + 10.43E - 8.01 = 0 \quad \rightarrow \quad E = \begin{cases} 0.73 \text{ eV} \\ -14.2 \text{ eV} \end{cases}$$

$$\frac{a}{b} = -\frac{H_{ab} - SE}{H_{aa} - E} = 0.26 \quad \leftarrow \quad \text{para } E = -14.2 \text{ eV}$$

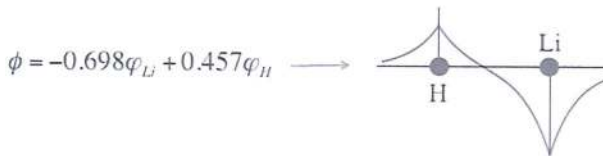
$$\phi = C[0.26\varphi_{Li} + \varphi_H]$$

$$\langle \phi | \phi \rangle = C^2[0.26^2 + 1 + 0.26\langle \varphi_{Li} | \varphi_H \rangle + 0.26\langle \varphi_H | \varphi_{Li} \rangle] = 1$$

$$\langle \varphi_{Li} | \varphi_H \rangle = \langle \varphi_H | \varphi_{Li} \rangle = S = 0.475 \quad C = 0.872$$

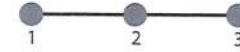


Para el antienlazante:



$$|H_{ij} - S_{ij}E| = 0$$

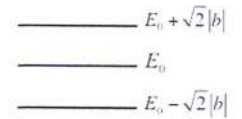
Cadena lineal:



$$\begin{cases} S_{ij} = 0 & i \neq j \\ H_{11} = H_{22} = H_{33} = E_0 \\ H_{12} = H_{23} = -|b| \end{cases}$$

$$\begin{vmatrix} E_0 - E & -|b| & 0 \\ -|b| & E_0 - E & -|b| \\ 0 & -|b| & E_0 - E \end{vmatrix} = 0$$

$$(E_0 - E)^3 - |b|^2(E_0 - E) - |b|^2(E_0 - E) = 0$$

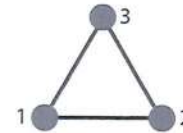


$$E = E_0 \quad E = E_0 + \sqrt{2}|b| \quad E = E_0 - \sqrt{2}|b|$$

Vamos llenando los niveles respetando a Pauli:

1 e	$E = E_0 - \sqrt{2} b $
2 e	$E = 2E_0 - 2\sqrt{2} b $
3 e	$E = 3E_0 - 2\sqrt{2} b $
4 e	$E = 4E_0 - 2\sqrt{2} b $
5 e	$E = 5E_0 - \sqrt{2} b $
6 e	$E = 6E_0$

Triángulo:



$$\begin{vmatrix} E_0 - E & -|b| & -|b| \\ -|b| & E_0 - E & -|b| \\ -|b| & -|b| & E_0 - E \end{vmatrix} = 0$$

$$(E_0 - E)^3 - 2|b|^3 - 3|b|^2(E_0 - E) = 0$$

$$x = (E_0 - E) \quad \rightarrow \quad x^3 - 3|b|^2x - 2|b|^3 = 0 \quad \rightarrow \quad x = -|b| \quad \Rightarrow \quad E = E_0 + |b|$$

Dividimos por $x + |b|$

$$x^3 - 3|b|^2x - 2|b|^3 = 0$$

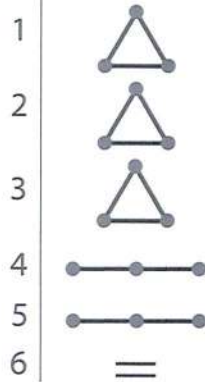
$$\begin{array}{ccc|ccc} 1 & 0 & -3|b|^2 & -2|b|^3 & & \\ -|b| & & -|b| & |b|^2 & 2|b|^3 & \\ \hline 1 & -|b| & -2|b|^2 & 0 & & \end{array}$$

$$x^2 - |b|x - 2|b|^2 = 0 \rightarrow x = 2|b| \quad x = -|b|$$

1 e	$E = E_0 - 2 b $
2 e	$E = 2E_0 - 4 b $
3 e	$E = 3E_0 - 3 b $
4 e	$E = 4E_0 - 2 b $
5 e	$E = 5E_0 - b $
6 e	$E = 6E_0$

1 e	$E = E_0 - \sqrt{2} b $
2 e	$E = 2E_0 - 2\sqrt{2} b $
3 e	$E = 3E_0 - 2\sqrt{2} b $
4 e	$E = 4E_0 - 2\sqrt{2} b $
5 e	$E = 5E_0 - \sqrt{2} b $
6 e	$E = 6E_0$

e | Más estable



$$\begin{array}{l} g=2 \quad E_0 + |b| \\ g=1 \quad E_0 - 2|b| \end{array}$$

$$\begin{cases} a(E_A - E) - b|U| = 0 \\ -a|U| + b(E_B - E) = 0 \end{cases} \quad (1)$$



$$\begin{vmatrix} E_A - E & -|U| \\ -|U| & E_B - E \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow (E_A - E)(E_B - E) - |U|^2 = 0$$

$$E^{(+)} = \frac{E_A + E_B}{2} - \sqrt{\left(\frac{E_A - E_B}{2}\right)^2 + |U|^2} = \varepsilon - \sqrt{\Delta^2 + |U|^2}$$

$$E^{(-)} = \frac{E_A + E_B}{2} + \sqrt{\left(\frac{E_A - E_B}{2}\right)^2 + |U|^2} = \varepsilon + \sqrt{\Delta^2 + |U|^2}$$

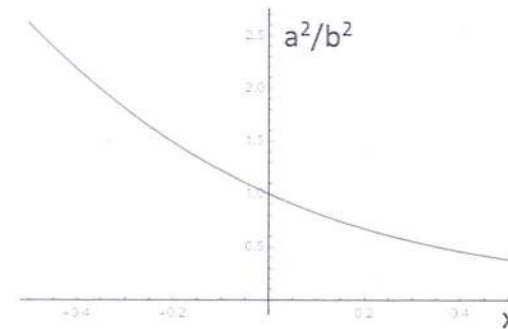
De la primera de las ecuaciones (1) para $E = E^{(+)}$:

$$\frac{a}{b} = \frac{|U|}{E_A - E^{(+)}}$$

$$E_A - E^{(+)} = E_A - \varepsilon + \sqrt{\Delta^2 + |U|^2} = \Delta + \sqrt{\Delta^2 + |U|^2}$$

$$\frac{a}{b} = \frac{|U|}{\Delta + \sqrt{\Delta^2 + |U|^2}} = \frac{1}{x + \sqrt{1 + x^2}} \leftarrow x = \frac{\Delta}{|U|}$$

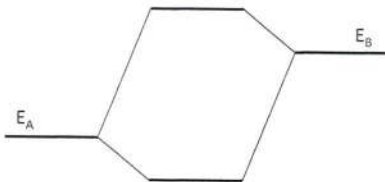
$$\Rightarrow \frac{a^2}{b^2} = \frac{1}{2x^2 + 1 + 2x\sqrt{1 + x^2}}$$



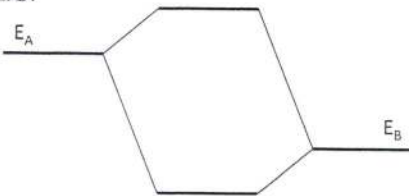
Si $x = 0 \Rightarrow \Delta = 0 \Rightarrow a^2/b^2 = 1 \Rightarrow$ el electrón está repartido por igual entre A y B.



Si $x < 0 \Rightarrow \Delta < 0 \Rightarrow a^2/b^2 > 1 \Rightarrow$ el electrón está predominantemente en A.

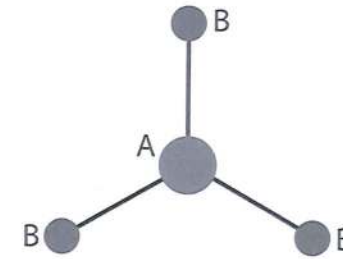
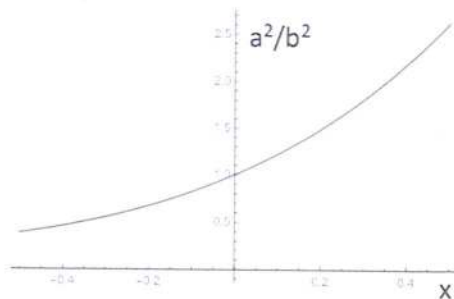


Si $x > 0 \Rightarrow \Delta > 0 \Rightarrow a^2/b^2 < 1 \Rightarrow$ el electrón está predominantemente en B.



Si en la primera de las (1) reemplazamos $E = E^{(-)}$ llegamos a

$$\frac{a^2}{b^2} = \frac{1}{2x^2 + 1 - 2x\sqrt{1+x^2}}$$



$$S_{ij} = \delta_{ij}$$

$$H_{AA} = E_A$$

$$H_{BB} = E_B$$

$$H_{AB} = H_{BA} = -|U|$$

$$H_{BB'} = 0$$

$$E_A < E_B$$

$$\begin{cases} (E_A - E)a - |U|b - |U|c - |U|d = 0 \\ -|U|a + (E_B - E)b + 0 + 0 = 0 \\ -|U|a + 0 + (E_B - E)c + 0 = 0 \\ -|U|a + 0 + 0 + (E_B - E)d = 0 \end{cases}$$

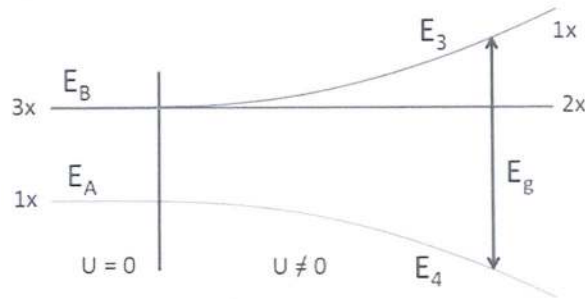
$$\begin{vmatrix} E_A - E & -|U| & -|U| & -|U| \\ -|U| & (E_B - E) & 0 & 0 \\ -|U| & 0 & (E_B - E) & 0 \\ -|U| & 0 & 0 & (E_B - E) \end{vmatrix} = 0$$

$$(E_B - E)^2[(E_A - E)(E_B - E) - 3|U|^2] = 0$$

$$\rightarrow E_1 = E_2 = E_B$$

$$(E_A - E)(E_B - E) - 3|U|^2 = 0 \rightarrow \begin{cases} E_3 = \varepsilon + \sqrt{\Delta^2 + 3|U|^2} \\ E_4 = \varepsilon - \sqrt{\Delta^2 + 3|U|^2} \end{cases}$$

$$\varepsilon = \frac{E_A + E_B}{2} \quad \Delta = \frac{E_A - E_B}{2}$$



Del sistema de ecuaciones:

$$\text{Si } E = E_B \Rightarrow a = 0 \Rightarrow b + c + d = 0$$

\Rightarrow orbital antienlazante y localizado en los átomos B.

Si $E \neq E_B$ de la última ecuación del sistema

$$(E_B - E)d = |U|a \Rightarrow \frac{a}{d} = \frac{(E_B - E)}{|U|}$$

y teniendo en cuenta la segunda y tercera

$$\frac{a}{d} = \frac{a}{c} = \frac{a}{b} \Rightarrow b = c = d$$

Por lo tanto de la primera

$$\Rightarrow (E_A - E)a - 3|U|b = 0 \Rightarrow \frac{a}{b} = \frac{3|U|}{(E_A - E)}$$

Para el nivel fundamental $E = \varepsilon - \sqrt{\Delta^2 + 3|U|^2}$

$$\Rightarrow \frac{a}{b} = \frac{3|U|}{\Delta + \sqrt{\Delta^2 + 3|U|^2}}$$

El gap entre los dos niveles de energía extremos es

$$E_g = \varepsilon + \sqrt{\Delta^2 + 3|U|^2} - (\varepsilon - \sqrt{\Delta^2 + 3|U|^2}) = 2\sqrt{\Delta^2 + 3|U|^2}$$

$$E_g^2 = 4(\Delta^2 + 3|U|^2)$$

$$\left(\frac{E_g}{2}\right)^2 = \Delta^2 + 3|U|^2 \Rightarrow 1 = \left(\frac{\Delta}{E_g/2}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{3}|U|}{E_g/2}\right)^2 \Rightarrow 1 = \alpha_p^2 + \alpha_c^2$$

Donde hemos definido

$$\alpha_p = \frac{|\Delta|}{(E_g/2)} \quad \alpha_c = \frac{\sqrt{3}|U|}{(E_g/2)}$$

$$\Rightarrow \frac{a}{b} = \frac{3|U|}{\Delta + \sqrt{\Delta^2 + 3|U|^2}} = \frac{\frac{3|U|}{\sqrt{\Delta^2 + 3|U|^2}}}{\frac{\Delta}{\sqrt{\Delta^2 + 3|U|^2}} + 1}$$

$$E_A < E_B \Rightarrow \Delta < 0$$

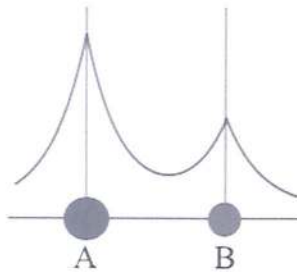
$$\Rightarrow \frac{a}{b} = \frac{\frac{3|U|}{\sqrt{\Delta^2 + 3|U|^2}}}{1 - \frac{|\Delta|}{\sqrt{\Delta^2 + 3|U|^2}}} = \frac{\frac{3|U|}{(E_g/2)}}{1 - \frac{|\Delta|}{(E_g/2)}} = \frac{\sqrt{3}\alpha_c}{1 - \alpha_p}$$

$$\frac{a^2}{b^2} = \frac{3\alpha_c^2}{(1 - \alpha_p)^2} = \frac{3(1 - \alpha_p^2)}{(1 - \alpha_p)^2} = \frac{3(1 - \alpha_p)(1 + \alpha_p)}{(1 - \alpha_p)^2} = \frac{3(1 + \alpha_p)}{(1 - \alpha_p)}$$

$$\Rightarrow \psi_1 = C \left[\sqrt{3(1+\alpha_p)}\phi_A + \sqrt{1-\alpha_p}\phi_{B_1} + \sqrt{1-\alpha_p}\phi_{B_2} + \sqrt{1-\alpha_p}\phi_{B_3} \right]$$

Normalizamos $\Rightarrow C = 1/\sqrt{6}$

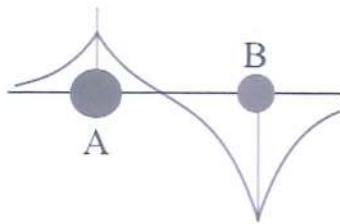
$$\Rightarrow \psi_1 = \sqrt{\frac{1+\alpha_p}{2}}\phi_A + \sqrt{\frac{1-\alpha_p}{6}}\phi_{B_1} + \sqrt{\frac{1-\alpha_p}{6}}\phi_{B_2} + \sqrt{\frac{1-\alpha_p}{6}}\phi_{B_3}$$



Para el nivel de mayor energía $E = \epsilon + \sqrt{\Delta^2 + 3|U|^2}$ y se obtiene

$$\frac{a}{b} = -\frac{\sqrt{3}\alpha_c}{1+\alpha_p} \Rightarrow \frac{a^2}{b^2} = \frac{3(1-\alpha_p)}{(1+\alpha_p)}$$

$$\Rightarrow \psi_2 = \sqrt{\frac{1-\alpha_p}{2}}\phi_A - \sqrt{\frac{1+\alpha_p}{6}}\phi_{B_1} - \sqrt{\frac{1+\alpha_p}{6}}\phi_{B_2} - \sqrt{\frac{1+\alpha_p}{6}}\phi_{B_3}$$

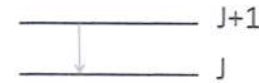


$^{35}\text{Cl}^{19}\text{F}$

Los autovalores de la parte rotacional son

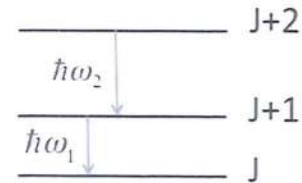
$$E_J = \frac{1}{2I}J(J+1)\hbar^2$$

$$I = \mu R_0^2 \quad \mu: \text{masa reducida} \rightarrow \mu = \frac{m_{\text{Cl}}m_{\text{F}}}{m_{\text{Cl}}+m_{\text{F}}} = m_p \left[\frac{35 \times 19}{35 + 19} \right] = 2.06 \times 10^{-26} \text{Kg}$$



$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} [J(J+1) - J(J+1)] = (J+1) \frac{\hbar^2}{\mu R_0^2}$$

$$\omega = (J+1) \frac{\hbar}{\mu R_0^2}$$

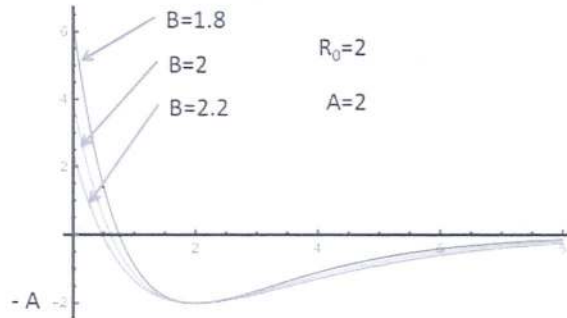


$$\Delta\omega = \frac{\hbar}{\mu R_0^2} [(J+1+1) - (J+1)] = \frac{\hbar}{\mu R_0^2}$$

$$\Rightarrow R_0^2 = \frac{\hbar}{\mu \Delta\omega} = \frac{\hbar}{\mu 2\pi \Delta\nu} = 7.274 \times 10^{-20} \text{m}^2$$

$$\Rightarrow R_0 = 2.7 \times 10^{-10} \text{m} = 2.7 \text{ \AA}$$

$$V(R) = A \left\{ \left[1 - e^{-\left(\frac{R-R_0}{B}\right)} \right]^2 - 1 \right\}$$



En la aproximación armónica

$$V(R) \approx V(R_0) + \frac{1}{2} V''(R)|_{R=R_0} (R - R_0)^2$$

$$V''(R)|_{R=R_0} = \frac{2A}{B^2}$$

$$\Rightarrow V(R) = -A + \frac{1}{2} \frac{2A}{B^2} (R - R_0)^2$$

Pero

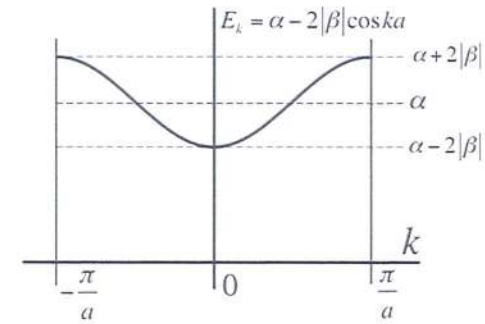
$$V(R) = -A + \frac{1}{2} k (R - R_0)^2 \Rightarrow k = \frac{2A}{B^2}$$

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \Rightarrow \omega_0^2 = \frac{2A}{\mu B^2}$$

Energía mínima (energía del punto cero):

$$\frac{1}{2} \hbar \omega_0 = \frac{1}{2} \frac{\hbar}{B} \sqrt{\frac{2A}{\mu}}$$

En este problema he introducido modificaciones y ampliaciones con respecto a lo que presenté en la clase de problemas en BBC.



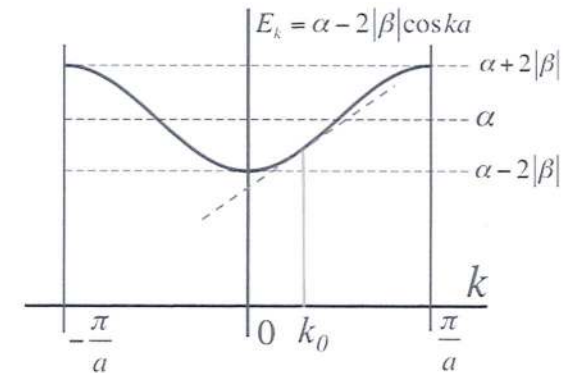
$$\alpha = H_{ii}$$

$$\beta = H_{i,i+1}$$

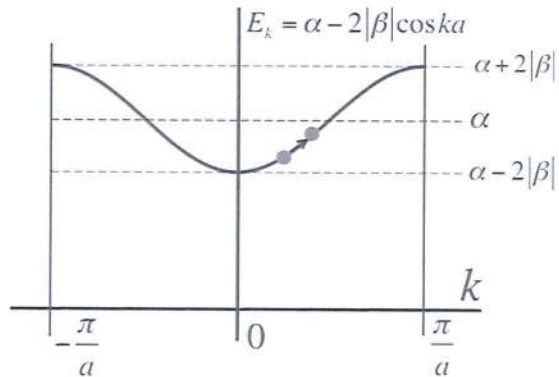
La velocidad de grupo se define como

$$V_g = \frac{1}{\hbar} \frac{d\varepsilon(k)}{dk} \Big|_{k=k_0}$$

donde k_0 es el k para el cual la función $g(k)$ es máxima (página 2 del documento Introducción a la Teoría de Bandas. Parte 2). Para un electrón cuyo estado cuántico localizado (paquete de onda) tiene una $g(k)$ con máximo en $k = k_0$, la velocidad de grupo viene dada por la pendiente de la línea de trazos de la siguiente figura:



Si aplicamos un campo eléctrico hacemos trabajo sobre el electrón, de modo que cambiamos su energía, pasando a otro punto de la banda $\varepsilon(k)$:



Con lo que ya no tiene sentido decir que hacemos la derivada para un dado $k = k_0$, dado que la función $g(k)$ será máxima para un vector de onda distinto.

Por lo tanto derivamos sin especificar ningún vector de onda en particular:

$$V_G = \frac{1}{\hbar} \frac{d\varepsilon(k)}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dk} [\alpha - 2|\beta| \cos ka] = \frac{2|\beta|a}{\hbar} \sin ka$$

y la aceleración es

$$A = \frac{dV_G}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \frac{d\varepsilon(k)}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dk} \left(\frac{d\varepsilon(k)}{dt} \right)$$

$$d\varepsilon(k) = F dx = F V_G dt \quad \Rightarrow \quad \frac{d\varepsilon(k)}{dt} = F V_G = F \frac{1}{\hbar} \frac{d\varepsilon(k)}{dk}$$

$$\Rightarrow A = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d}{dk} \left(F \frac{d\varepsilon(k)}{dk} \right) = \frac{F}{\hbar^2} \frac{d^2 \varepsilon(k)}{dk^2} = \frac{(-eE)}{\hbar^2} 2|\beta|a^2 \cos ka$$

Por lo tanto, en general

$$F = \frac{\hbar^2}{d^2 \varepsilon(k)} A \quad m^* = \frac{\hbar^2}{d^2 \varepsilon(k)}$$

m^* es la masa efectiva

La masa efectiva no es realmente una masa, sino que describe como cambia la velocidad de grupo del electrón bajo la influencia del campo eléctrico.

Para una partícula libre de masa m :

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$\Rightarrow \frac{d\varepsilon(k)}{dt} = F \frac{1}{\hbar} \frac{d\varepsilon(k)}{dk} = F \frac{\hbar k}{m}$$

$$\Rightarrow A = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dk} \left(\frac{d\varepsilon(k)}{dt} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dk} \left(F \frac{\hbar k}{m} \right) = \frac{F}{m} \Rightarrow m^* = m$$

DELTA DE DIRAC

FCFM

Javier Alejandro Carrasco Ávila
(javier.carrasco@ug.uchile.cl)

2015
Enero

1 DEFINICIÓN

A la función (generalizada) delta de Dirac se le suele llamar distribución delta, pues, nos referiremos a un delta de Dirac como a aquel objeto matemático que posee ciertas propiedades y cuyo sentido (y utilidad) aparece al aplicarse sobre integrales en el integrando.

DEFINICIÓN SIMBÓLICA (DELTA DE DIRAC)

Simbólicamente, un **delta de Dirac** es una función

$$\delta: \mathbb{R} \rightarrow \{0, \infty\}$$

$$x \mapsto \delta(x) = \begin{cases} 0, & \text{si } x \neq 0 \\ \infty, & \text{si } x = 0 \end{cases}$$

tal que $\forall a, b \in \mathbb{R}, a < 0 < b$,

$$\int_a^b \delta(x) dx = 1$$

NOTA

Es importante notar que δ no es una función en el sentido del cálculo habitual, y por lo tanto, tener en cuenta que cada vez que se hable de *función delta de Dirac*, hablamos de una *función generalizada* (cuya definición formal no corresponde a la recién mostrada).

Notemos que, en particular, haciendo $a \rightarrow -\infty$ y $b \rightarrow \infty$, se cumple

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

La razón importante de tener en cuenta esta definición o representación simbólica, es que, nos recuerda que no nos interesa el significado de un delta de Dirac como función generalizada, si no que la acción que ejerce sobre integrales, de hecho, la propiedad más importante que se utilizará de un delta de Dirac es fácil de obtener a partir de esta definición simbólica, y es la que se muestra a continuación.

PROPIEDAD DE SELECTIVIDAD

Sea $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ una función continua. Entonces:

$$\int_a^b \delta(x) f(x) dx = f(0), \forall a, b \in \mathbb{R}, a < 0 < b$$

Se debe tener en cuenta que no existe una representación general que cumpla las propiedades mencionadas de δ para cualquier $a, b \in \mathbb{R}$, luego, cada vez que escribamos δ estamos aceptando que hablamos de cualquier representación formal que cumpla estas propiedades en los intervalos $[a, b]$ fijados previamente. Es decir, cuando anotemos varias veces un delta de Dirac, no necesariamente corresponderán al mismo. Esto no produce confusión ya

que, como se dijo, no nos interesará la representación explícita de δ , sino su acción al integrar en los intervalos que necesitamos.

Un caso particular de la propiedad de selectividad se tiene considerando $a \rightarrow -\infty \wedge b \rightarrow \infty$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) f(x) dx = f(0)$$

Para una definición completamente formal de un delta de Dirac, es necesario conocer conceptos de la *teoría de distribuciones* (funciones generalizadas), sin embargo, existe la alternativa de utilizar *límites de sucesiones de funciones* para obtener una buena representación matemática.

DEFINICIÓN (SUCESIÓN DELTA)

Sea $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ una función continua. Una **sucesión delta** (o sucesión delta) es cualquier sucesión de funciones $\{\phi_n(x)\}_{n \in \mathbb{N}}$ con dominio y recorrido real que cumple:

$$\exists a, b \in \mathbb{R}, a < 0 < b, \lim_{n \rightarrow \infty} \int_a^b \phi_n(x) f(x) dx = f(0)$$

A diferencia de la definición simbólica dada para un delta de Dirac, las sucesiones deltas, sí existen (y al menos una para cada par de valores $a, b \in \mathbb{R}$) y son una buena forma de representar un delta de Dirac, ya que, en conjunto, cumplen las propiedades que deseamos y que exigimos en nuestra definición idealizada anterior. De hecho, notemos que, considerando el caso particular en que $f(x) \equiv 1$, obtenemos:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_a^b \phi_n(x) dx = 1$$

Además, existen sucesiones delta que cumplen lo mencionado para el caso en que $a \rightarrow -\infty \wedge b \rightarrow \infty$, es decir, que cumplen:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n(x) f(x) dx = f(0)$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n(x) dx = 1$$

Algunas sucesiones delta construidas a partir de funciones diferenciables son:

- $\phi_n(x) = \frac{n}{\pi} \frac{1}{1+n^2x^2}$
- $\phi_n(x) = \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2x^2}$
- $\phi_n(x) = \frac{1}{n\pi} \frac{\sin^2(nx)}{x^2}$

Notemos que la segunda corresponde a la densidad de una distribución de probabilidad normal (distribución Gaussiana).

J.C.Á.

Resumen

Éstas son sucesiones delta con $a \rightarrow -\infty \wedge b \rightarrow \infty$, y además, tienen la particularidad de que cumplen:

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

es decir, su integral se encuentra normalizada (sin necesidad de hacer $n \rightarrow \infty$).

NOTA

Una sucesión delta **no** converge a una función delta. De hecho, las tres sucesiones delta presentadas explícitamente, divergen (recordar que estamos en el contexto de límites de sucesiones de funciones, es decir, en el de los espacios de funciones, luego, lo que se debe comprobar es que no existe convergencia uniforme). En efecto, es fácil ver que ni siquiera se cumple la convergencia puntual (o simple), entonces, no se cumple la convergencia uniforme [(conv. uniforme \Rightarrow conv. puntual) \Leftrightarrow (no conv. puntual \Rightarrow no conv. uniforme)].

En lo que sigue, siempre se considerarán, solo los casos en que $a \rightarrow -\infty$ y $b \rightarrow \infty$, de forma implícita. No obstante, se debe tener en consideración, que lo escrito será válido para los casos en que se reemplacen los límites de las integrales indefinidas por a y b tal cual como se mostró en esta sección, con el cuidado de que, en algunos casos, pueden ser necesarias ciertas condiciones adicionales o modificar algunas de estas.

2 PROPIEDADES

En la sección anterior se mencionó la importantísima *propiedad de selectividad*. Ahora veremos otras propiedades muy útiles de un delta de Dirac.

DEFINICIÓN (FUNCIÓN ESCALÓN DE HEAVISIDE)

La **función escalón de Heaviside** (o función escalón unitario) es aquella función con dominio real definida por:

$$H(x) = \begin{cases} 0, & \text{si } x < 0 \\ 1, & \text{si } x \geq 0 \end{cases}$$

NOTACIÓN

Cuando escribamos $g_1(x)\delta(h_1(x)) = g_2(x)\delta(h_2(x))$, con g_1, g_2, h_1, h_2 funciones de \mathbb{R} en \mathbb{R} cualesquiera, tales que g_1, g_2 sean no nulas, nos referiremos a que se cumple la igualdad:

$$\int_{-\infty}^{\infty} g_1(x)\delta(h_1(x))f(x)dx = \int_{-\infty}^{\infty} g_2(x)\delta(h_2(x))f(x)dx$$

para toda función $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ continua.

En la notación recién indicada, se excluyen los casos en que $g_1 \vee g_2$ son nulos debido a que, como se verá más adelante, existe un caso específico en que no

se requiere que la función f sea continua, lo cual es muy importante tener en consideración, ya que se utilizará la misma notación recién señalada pero significarán cosas levemente distintas (son otras las exigencias de la función f).

PROPIEDAD

$$\delta(x) = \frac{dH(x)}{dx}$$

Una demostración informal se puede lograr considerando una sucesión delta $\phi_n(x)$ y verificando que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \Phi_n(x) = H(x)$$

donde

$$\Phi_n(x) = \int_{-\infty}^x \phi_n(\xi) d\xi$$

Cualquier demostración formal de esta u otra propiedad de un delta de Dirac, requerirá, naturalmente, la aplicación de fundamentos de la teoría de funciones generalizadas (a menos que se pueda demostrar a partir de propiedades ya conocidas).

PROPIEDAD

Sea $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ una función m -diferenciable. Entonces:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^m \delta(x)}{dx^m} f(x) dx = (-1)^m \frac{d^m f(0)}{dx^m}$$

Notemos que lo anterior se representa mediante la expresión

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^m \phi_n(x)}{dx^m} f(x) dx = (-1)^m \frac{d^m f(0)}{dx^m}$$

que exige que $\phi_n(x)$ sea diferenciable m veces y que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^k \phi_n(x)}{dx^k} f(x) dx < \infty, \forall n \in \mathbb{N} \wedge \forall k \in \{0, \dots, m\}$$

PROPIEDAD

Si $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ es una función continua en $x = 0$ o si satisface que $\lim_{x \rightarrow 0} x f(x) = 0$, entonces:

$$\int_{-\infty}^{\infty} x \delta(x) f(x) dx = 0$$

Esto se resume en la notación $x\delta(x) = 0$.

Notemos que la propiedad anterior **no** exige que f sea continua.

PROPIEDAD (SELECTIVIDAD CAMBIADA)

$$\delta(x-a) = \frac{d}{dx} H(x-a)$$

es decir, $\forall f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ función continua,

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

PROPIEDAD

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x), \forall a \neq 0$$

Del caso particular $a = -1$, se obtiene que $\delta(x) = \delta(-x)$, es decir, el delta de Dirac es una función (generalizada) par (esto significa que las sucesiones delta están conformadas por funciones pares).

PROPIEDAD

$$\delta(x^2 - a^2) = \frac{1}{2a} (\delta(x+a) + \delta(x-a)), \forall a > 0$$

PROPIEDAD

Sea $g : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ una función diferenciable con m raíces distintas entre sí. Sean x_1, \dots, x_m estas raíces (i.e. $g(x_k) = 0, \forall k = 1, \dots, m$). Entonces, si $\frac{dg(x_k)}{dx} \neq 0, \forall k \in \{1, \dots, m\}$, se tiene que

$$\delta(g(x)) = \sum_{k=1}^m \frac{1}{\left| \frac{dg(x_k)}{dx} \right|} \delta(x - x_k)$$

Esta última propiedad se puede demostrar informalmente utilizando la definición simbólica dada en la sección 1 y la aproximación lineal de primer orden (aprox. de Taylor de orden 1) de la función g en torno a cada una de sus raíces.

Notemos que la penúltima propiedad corresponde a un caso particular de la última.

PROPIEDAD

Sea $g : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ una función continua. Entonces:

$$g(x)\delta(x) = g(0)\delta(x)$$

3 REPRESENTACIONES

Anteriormente se presentó la representación de un delta de Dirac por medio de *sucesiones de Dirac*. En esta sección se presentan otras tres representaciones muy útiles.

DEFINICIÓN (FUNCIÓN PULSO) (1)

Sea $a \in (0, \infty)$. El pulso de ancho $2a$ (o función pulso de ancho $2a$) y área unitaria es la función real:

$$P_a(x) = \begin{cases} 0, & \text{si } x \leq -a \\ \frac{1}{2a}, & \text{si } -a < x < a \\ 0, & \text{si } x \geq a \end{cases}$$

Consideremos el pulso $P_a(x)$ y $L > a$. Notemos que $P_a(x)$ se puede expresar, en serie de Fourier entre $-L$ y L , como ($b_n = 0$, pues es una función par):

$$P_a(x) = \frac{1}{2L} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n\pi a} \sin\left(\frac{n\pi a}{L}\right) \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

Ahora consideremos una función real f expandible en serie de Fourier entre $-L$ y L , es decir,

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(a_n \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) + b_n \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \right)$$

Si además, f es continua a trozos y continua en $x = 0$ (en particular, si f , es continua), es claro que

$$f(0) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n$$

Así, podemos concluir que

$$\int_{-L}^L \lim_{a \rightarrow 0} P_a(x) f(x) dx = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n = f(0)$$

Es decir, $\lim_{a \rightarrow 0} P_a(x)$ cumple la propiedad de selectividad (que es la que define a la distribución delta), con lo que hemos obtenido una representación nueva para un delta de Dirac.

REPRESENTACIÓN EN SERIE DE FOURIER

Sea $L > 0$. Un delta de Dirac lo podemos representar por medio de una serie de Fourier entre $-L$ y L . Explícitamente:

$$\delta(x) = \frac{1}{2L} + \frac{1}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

Además,

$$\delta(x - \xi) = \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \sin\left(\frac{n\pi \xi}{L}\right) \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), 0 < \xi < L$$

La segunda expresión se obtiene de la serie de Fourier en senos para $\delta(x - \xi)$. De formas análogas se pueden obtener otras representaciones en series de Fourier.

Ahora, notando que

$$H(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} \frac{1}{z} e^{xz} dz, \forall \gamma \in \mathbb{R} \setminus \{0\},$$

donde $\gamma \neq 0$ debido al polo en $z = 0$, y derivando respecto a x , obtenemos que

$$\delta(x) = \frac{dH(x)}{dx} = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} e^{xz} dz,$$

pero esta vez, ya que no existe polo en el integrando, tenemos que γ puede ser cualquier valor real. Luego, por conveniencia, escogeremos $\gamma = 0$, obteniendo

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{+i\infty} e^{xz} dz$$

que corresponde a una nueva representación de la distribución delta, sin embargo, se puede modificar la expresión anterior mediante el cambio de variables $k = -iz$ (que es una rotación del plano en 90° en el sentido de los punteros del reloj), resultando una

expresión más práctica.

REPRESENTACIÓN INTEGRAL

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} dk$$

NOTA

Ambas representaciones mencionadas resultan ser, respectivamente, una serie divergente y una integral divergente, lo cual no nos debe sorprender, pues, si fueran expresiones convergentes, sería posible definir un delta de Dirac como una función en el sentido del Cálculo habitual, lo cual no es el caso (y por ello se debe definir como una función generalizada).

Hagamos una leve modificación a la representación integral y consideremos la función

$$\psi_a(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a^2 k^2} e^{ikx} dk, a \neq 0$$

En este caso, el factor de convergencia $e^{-a^2 k^2}$ hace a la integral convergente (de allí el nombre); y dado que la función e^{ikx} es uniformemente continua, se tiene que

$$\lim_{a \rightarrow 0} \psi_a(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} dk = \delta(x)$$

Pero, $\psi_a(x)$ puede ser calculada y evaluada muy fácilmente. En efecto, completando cuadrados, se obtiene la expresión

$$\psi_a(x) = \frac{1}{2\pi} e^{-\frac{x^2}{4a^2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(ak + \frac{x}{2a})^2} dk$$

y la integral es trivialmente calculada al considerar el c.v. $u = ak + \frac{x}{2a}$ que implica $du = adk$ y recordando el conocido resultado $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2} du = \sqrt{\pi}$, con lo que se obtiene

$$\psi_a(x) = \frac{1}{2a\sqrt{\pi}} e^{-\frac{x^2}{4a^2}}$$

que no es más que la densidad de una distribución de probabilidad Gaussiana (notemos que, haciendo el c.v. $n = \frac{1}{2a}$, se obtiene la segunda sucesión delta presentada a modo de ejemplo en la sección 2), por lo que no debe sorprender el resultado

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_a(x) dx = 1, \forall a \in \mathbb{R}$$

por lo que es de esperar, y puede ser probado rigurosamente, que

$$\lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_a(x) f(x) dx = f(0)$$

para toda función de "comportamiento razonablemente bueno" $f(x)$ (para mayor precisión es necesario adentrarse en la teoría de distribuciones). Bastará que f sea diferenciable en $x = 0$.

Nuestro análisis, nos lleva a concluir que, si primero se desarrolla la integral respecto a x , para una gran variedad de funciones $f(x)$, se cumple la igualdad

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} f(x) dk dx = f(0)$$

que es, básicamente, escribir de forma sorprendente la propiedad de selectividad:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) f(x) dx = f(0)$$

A continuación, consideremos un pulso rectangular positivo normalizado $P_\tau^+(t - t_0)$.

DEFINICIÓN (FUNCIÓN PULSO) (2)
Sea $\tau \in (0, \infty)$. Sea $t_0 > 0$. El pulso rectangular positivo normalizado es la función real:

$$P_\tau^+(t - t_0) = \begin{cases} 0, & \text{si } 0 \leq t \leq t_0 \\ \frac{1}{\tau}, & \text{si } t_0 < t < t_0 + \tau \\ 0, & \text{si } t \geq t_0 + \tau \end{cases}$$

NOTA

Existen muchas formas posibles de definir funciones pulso. Para uso exclusivo de este texto, se definieron las 2 ya presentadas, pues son adecuadas al contexto y entregan claridad. Por ejemplo, la segunda función pulso no se encuentra definida para valores negativos, lo cual es adecuado al contexto de la transformada de Laplace, que se define sólo para el semiespacio positivo. Además, el concepto de *normalizado* puede referirse a que el área es 1 (como en nuestro caso) o a que la función toma el valor 1. También notemos que un pulso no tiene por qué ser rectangular (en el primer caso se definió como uno rectangular sin mencionarse en el nombre). Por estas razones, se debe tener algo de precaución al leer desarrollos matemáticos que involucren este tipo de funciones.

Notemos que la transformada de Laplace del pulso $P_\tau^+(t - t_0)$ es

$$\mathcal{L} [P_\tau^+(t - t_0)](s) = \int_{t_0}^{t_0+\tau} \frac{1}{\tau} e^{-st} dt = e^{-st_0} \frac{1 - e^{-s\tau}}{s\tau}$$

Luego, basta ver que

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} P_\tau^+(t - t_0) = \delta(t - t_0)$$

y que

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1 - e^{-s\tau}}{s\tau} = 1$$

para concluir el valor de la transformada de Laplace de un delta de Dirac.

REPRESENTACIÓN EN TRANSFORMADA DE LAPLACE

$$\mathcal{L} [\delta(t - t_0)](s) = e^{-st_0}, \forall t > 0$$

IMPORTANTE!

Al considerar $t_0 = 0$, se obtiene $\mathcal{L}[\delta(t)](s) = 1$, sin embargo, en este caso ($t_0 = 0$), la distribución delta no es exactamente la misma que la definida en el intervalo $(-\infty, \infty)$. Por ejemplo, no podríamos decir que $\delta(t)$ (construida de esta forma) es una función (generalizada) par, dado que en la teoría de las transformadas de Laplace, todas las funciones se asumen cero para $t < 0$. Con $\delta(t)$ construida así, obtendríamos lo que podría llamarse "la mitad de la distribución delta original". Una consecuencia práctica es que, en este caso, la propiedad de selectividad cambiaría a:

$$\int_0^{\infty} \delta(t)f(t)dt = f(0 + 0)$$

Esto es algo que vale la pena recordar ya que, en muchos problemas que involucran transformadas de Laplace, el valor $f(0)$ no es posible definirlo.

Por último, notemos que se puede dar sentido a la transformada de Fourier de un delta de Dirac:

$$\mathcal{F}[\delta(x - a)](\lambda) := \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - a)e^{-i\lambda x} dx, a \in \mathbb{R}$$

donde la igualdad es por la definición de la transformada de Fourier. Pero aquí podemos usar directamente la propiedad de selectividad cambiada, obteniendo la nueva representación deseada.

REPRESENTACIÓN EN TRANSFORMADA DE FOURIER (1)

$$\mathcal{F}[\delta(x - a)](\lambda) = \frac{e^{-i\lambda a}}{\sqrt{2\pi}}, \forall a \in \mathbb{R}$$

Notemos que un caso particular, es el de $a = 0$, que nos dice que

$$\mathcal{F}[\delta(x)](\lambda) = \frac{e^{-i\lambda 0}}{\sqrt{2\pi}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

También podemos aplicar la antitransformada de Fourier (o transformada inversa de Fourier), resultando

$$\mathcal{F}^{-1}[e^{-i\lambda a}](x) = \sqrt{2\pi}\delta(x - a), \forall a \in \mathbb{R},$$

por lo que se tiene:

$$\delta(x - a) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\lambda a} e^{i\lambda x} d\lambda = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\xi a} e^{i\xi x} d\xi$$

Luego, haciendo el c.v. $x = -\lambda$, se obtiene

$$\delta(-\lambda - a) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\xi a} e^{-i\xi \lambda} d\xi,$$

lo que, junto con el hecho de que $\delta(-\lambda - a) = \delta(\lambda + a)$ (paridad), nos lleva a la expresión

$$\mathcal{F}[e^{-i\xi a}](\lambda) = \sqrt{2\pi}\delta(\lambda + a), \forall a \in \mathbb{R}$$

entonces, se debe cumplir

$$\int \delta(\vec{r}) dx_1 \cdots dx_n = \int \delta(\vec{r}) |\det(J)| du_1 \cdots du_n = 1,$$

por lo que, necesariamente

$$\delta(\vec{r}) \equiv \frac{\prod_{i=1}^n \delta(u_i)}{|\det(J)|}$$

Un caso especial es el que ocurre en **coordenadas esféricas** en \mathbb{R}^3 , que, debido a la simetría de éstas, se tiene que

$$\delta(\vec{r}) = \frac{\delta(r)}{4\pi r^2},$$

donde $r \equiv \|\vec{r}\|$, que reduce 3 integrales en una sola. Claro, también es válida la fórmula más general que se mostró, pero en ese caso se deben realizar las 3 integrales.

REFERENCIAS

- [1] Eugene Butkov, *Mathematical Physics*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Cop. 1968.
- [2] E. Neal Moore, *Theoretical Mechanics*. Krieger Publishing Company. Noviembre de 1910.

Si existe algún error de tipeo u otro tipo, por favor, enviar un mail a javier.carrasco@ug.uchile.cl para corregirlo. Además, es bienvenido cualquier consejo y/o comentario constructivo sobre el texto (para extenderlo, modificarlo, etc.).-

NOTA

Hemos considerado las transformadas y antitransformadas de Fourier con coeficientes $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ para ambas, sin embargo, es común usar una definición alternativa con coeficientes 1 y $\frac{1}{2\pi}$ respectivamente, en cuyo caso, las relaciones presentadas cambian a las expresiones que se muestran a continuación.

REPRESENTACIÓN EN TRANSFORMADA DE FOURIER (2)

$$\mathcal{F}[\delta(x - a)](\lambda) = e^{-i\lambda a}, \forall a \in \mathbb{R}$$

y además,

$$\mathcal{F}[e^{-i\xi a}](\lambda) = \delta(\lambda + a), \forall a \in \mathbb{R}$$

Estos resultados se obtienen de forma idéntica a los anteriores, simplemente usando las definiciones alternativas de transformadas y antitransformadas de Fourier mencionadas.

4 EXTENSIÓN A \mathbb{R}^n

Sea $\vec{r} \in \mathbb{R}^n$ un vector n -dimensional. Si, al representarse en coordenadas cartesianas, el vector se escribe

$$\vec{r} = \sum_{i=1}^n x_i \hat{x}_i$$

entonces, su delta de Dirac se define

$$\delta(\vec{r}) \equiv \prod_{i=1}^n \delta(x_i)$$

y así, la integración se realiza de forma independiente en cada dimensión.

Notemos que se obtiene el resultado:

$$\int \delta(\vec{r}) dV = 1$$

Ahora, consideremos un sistema de coordenadas distinto al cartesiano definido por las relaciones (que deben ser invertibles):

Relaciones Directas:

$$u_i = u_i(x_1, \dots, x_n), \forall i = 1, \dots, n$$

Relaciones Inversas:

$$x_i = x_i(u_1, \dots, u_n), \forall i = 1, \dots, n$$

Dado que, el diferencial de volumen es

$$dV = dx_1 \cdots dx_n = |\det(J)| du_1 \cdots du_n,$$

donde J es el Jacobiano de la transformación, que en tres dimensiones se escribe

$$J_{\mathbb{R}^3} \equiv \begin{pmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial u_1} & \frac{\partial x_1}{\partial u_2} & \frac{\partial x_1}{\partial u_3} \\ \frac{\partial x_2}{\partial u_1} & \frac{\partial x_2}{\partial u_2} & \frac{\partial x_2}{\partial u_3} \\ \frac{\partial x_3}{\partial u_1} & \frac{\partial x_3}{\partial u_2} & \frac{\partial x_3}{\partial u_3} \end{pmatrix},$$

ESPIN

$$\vec{j} = q \cdot \vec{j} \quad \vec{j} = \frac{\hbar}{2mi} [\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*] \quad \vec{\mu} = \frac{1}{2} \int_V \vec{r} \times \vec{j} d\vec{r}$$
$$\vec{\mu}_L = \frac{q}{2m} \vec{L} \quad \vec{\mu}_S = \frac{g \mu_B}{\hbar} \vec{S} \quad (\text{para } e^-) \quad \vec{\mu}_S = \frac{\mu}{\hbar} \vec{S} \quad (\text{en geral.})$$

$$|\psi\rangle\langle\psi| \Rightarrow \text{PROJECTOR}; \quad |\psi\rangle\langle\psi| = |\psi\rangle\langle\psi| \otimes |X\rangle\langle X|$$

$$P(\alpha_n) = \sum_l |\langle u_n | \psi_l \rangle|^2 \quad |\psi'\rangle = \frac{\sum_l |u_n\rangle \langle u_n | \psi_l \rangle}{\sqrt{P(\alpha_n)}}$$

$$J_{\pm} |j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |j, m \pm 1\rangle$$

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

$$S_x = \frac{S_+ + S_-}{2} \quad S_y = \frac{S_+ - S_-}{2i}$$

$$|+\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}} [|+\rangle + |-\rangle]$$

$$|+\rangle_y = \frac{1}{\sqrt{2}} [|+\rangle + i|-\rangle]$$

$$|-\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}} [|+\rangle - i|-\rangle]$$

$$|-\rangle_y = \frac{1}{\sqrt{2}} [|+\rangle - |-\rangle]$$

$$S_n = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta e^{-i\phi} \\ \sin\theta e^{i\phi} & -\cos\theta \end{pmatrix}$$

$$|+\rangle_n = \cos\frac{\theta}{2} |+\rangle + \sin\frac{\theta}{2} e^{i\phi} |-\rangle$$

$$|-\rangle_n = \sin\frac{\theta}{2} |+\rangle - \cos\frac{\theta}{2} e^{i\phi} |-\rangle$$

Espinor

$$[\psi](\vec{r}) = \begin{bmatrix} \psi_+(\vec{r}) \\ \psi_-(\vec{r}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \langle \vec{r} | + \psi \rangle \\ \langle \vec{r} | - \psi \rangle \end{bmatrix}$$

$$N \text{ and } a^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (|\psi_+(\vec{r})|^2 + |\psi_-(\vec{r})|^2) d\vec{r}$$

Resonancia espín

$$H_0 = -\vec{M}_S \cdot \vec{B} \quad \vec{B} = (B_1 \cos \omega t, B_1 \sin \omega t, B_0)$$

$$|\psi(t)\rangle = a_+ |+\rangle + a_- |-\rangle \quad i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} a_+ \\ a_- \end{pmatrix} = H \begin{pmatrix} a_+ \\ a_- \end{pmatrix}$$

Estado entrelazado

$$\psi(x, y, z) = \psi(x) \chi(y) \phi(z) \Rightarrow \text{Producto}$$

$$\psi(x, y, z) \text{ no separable} \Rightarrow \text{Entrelazado.}$$

* La probabilidad de medir un autovalor es el valor medio del proyector correspondiente a su autovec.

* Para $S=1 \rightarrow$ ej 3 TEMA 1

$$S_+ = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2}\hbar & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2}\hbar \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad S_- = \sqrt{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$J_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad J_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \quad J_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \hbar$$

$$|1\rangle_x = \frac{1}{2} (|11\rangle + \sqrt{2}|10\rangle + |-11\rangle) \quad |1\rangle_y = \frac{1}{2} (|11\rangle + i\sqrt{2}|10\rangle - |-11\rangle)$$

$$|0\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (|-11\rangle + |-11\rangle) \quad |0\rangle_y = \frac{1}{\sqrt{2}} (|11\rangle + |-11\rangle)$$

$$|-1\rangle_x = \frac{1}{2} (|11\rangle - \sqrt{2}|10\rangle + |-11\rangle) \quad |-1\rangle_y = \frac{1}{2} (|-11\rangle + i\sqrt{2}|10\rangle + |-11\rangle)$$

* Para $S=3/2$

$$J_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}$$

$$|3/2\rangle_x = (-\sqrt{3}|3/2\rangle + \sqrt{3}|1/2\rangle - \sqrt{3}|1/2\rangle + |-3/2\rangle)$$

$$|1/2\rangle_x = (\sqrt{3}|3/2\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}}|1/2\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}}|-1/2\rangle + |-3/2\rangle)$$

$$|1/2\rangle_x = (-\sqrt{3}|3/2\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}}|1/2\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|-1/2\rangle + |-3/2\rangle)$$

$$|3/2\rangle_x = (\sqrt{3}|3/2\rangle + \sqrt{3}|1/2\rangle + \sqrt{3}|1/2\rangle + |-3/2\rangle)$$

$$M_S \rightarrow |3/2\rangle \quad |1/2\rangle \quad |-1/2\rangle \quad |-3/2\rangle$$

PERTURBACIONES.

Valores propios NO DEG.

- Orden 1: Solo se corrige la energía, el autovalor queda como está

$$E(\lambda) = E_n^0 + \langle \psi_n | W | \psi_n \rangle$$

Matricialmente:

$$H_0 = \begin{pmatrix} - & \ominus & - \\ & & \end{pmatrix} \quad W = \begin{pmatrix} \vdots & \odot & \vdots \\ & & \\ & & \end{pmatrix}$$

$$E(\lambda) = \ominus + \odot$$

- Orden 2: si el orden 1 no corrige la perturbación:

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

↑
será 0

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

Matricialmente:

$$H = \begin{pmatrix} - & \ominus & - \\ & & \\ & & \end{pmatrix} \quad W = \begin{pmatrix} \vdots & \boxed{\vdots} & \vdots \\ & & \\ & & \end{pmatrix}$$

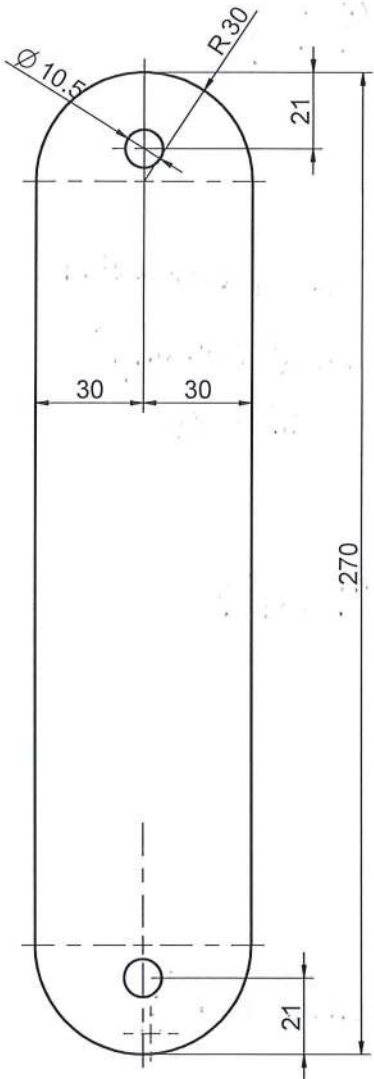
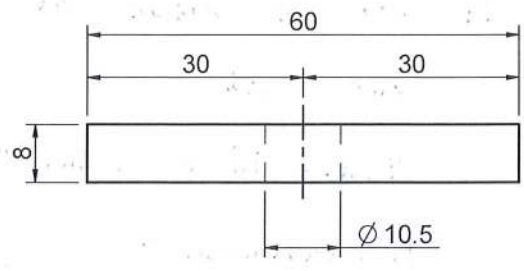
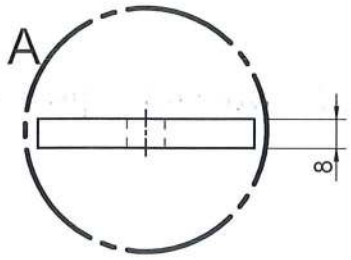
Sumamos a toda la columna: $E(\lambda) = \ominus + \boxed{\vdots}$

Valores propios DEG

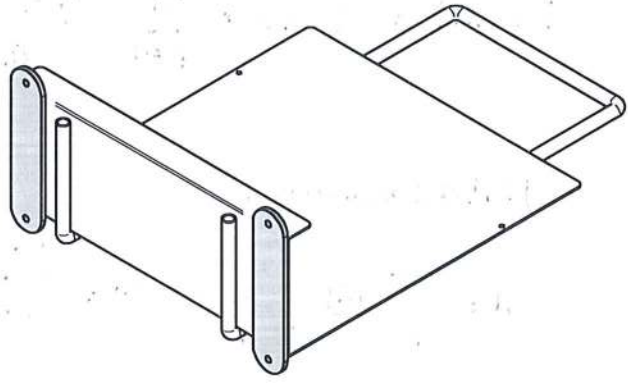
- Orden 1: $W^{(n)} |0\rangle = E_1 |0\rangle \quad |0\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} c_i |\psi_n^i\rangle$

$$E(\lambda) = E_n^0 + \text{autoval de } W^{(n)}$$

$$|\psi(\lambda)\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} |\psi_n^i\rangle \cdot c_i + \text{autoval de } W^{(n)}$$



DETALLE A



Nº Piezas	1					--	-	-
Material	ST 37-2 DIN 1623 ESP. 8 DIN 1541	Modificaciones				Fecha	Firma	Rev.
Acabado		Escala	A 4	Fecha	Firma	ofita		
Tratamiento		1:4	Dibujado	19-01-2017	Adolfo R.			
Peso	Error: Sin referencia	Utillaje	Aprobado	19-01-2017	X. Pinedo			
Densidad	0.000 g/cm ³	Designación				Nº Plano - Revisión		
<small>TOLERANCIA GENERAL DE MECANIZACIÓN</small> Para exteriores h 13 = - IT 13 Cotas intermedias + 1/2 IT 13 Para interiores H 13 = + IT 13 de lo contrario DIN 7168		Programa FORTHINK Estantería SOPORTE RUEDA CARRO				26627 V00		
<small>Todos los cantos sin indicación redondeados con R 0,2 mm. Calidad de rosca "media" Este plano no podrá ser reproducido ni comunicado a terceros sin el consentimiento de OFITA SAMM</small>								

útil: $\langle n'l'm' | \hat{x} | nlm \rangle = 0$ si $\Delta m \neq 0$ ó $\Delta l \neq \pm 1$

$\Delta m = m' - m$ $\Delta l = l' - l$ Para el átomo de H.

$\langle n'l'm' | \hat{y} | nlm \rangle = 0$ si $\Delta m \neq \pm 1$ ó $\Delta l \neq \pm 1$

$\langle n'l'm' | \hat{z} | nlm \rangle = 0$ si $\Delta m \neq 0$ ó $\Delta l \neq \pm 1$

INTERACCIÓN DE 2 e^- EN AT. DE H

El hamiltoniano viene perturbado por una interacción dipolo-dipolo de ambos e^- .

$$W_{dd} = \frac{e^2}{R^3} [x_A x_B + y_A y_B - 2z_A z_B]$$

$$H_0 = H_{0A} + H_{0B}$$

$$H = H_0 + W_{dd}$$

Vamos a corregir el primer estado excitado

$H_0 |100, 100\rangle = 2E_0 |100, 100\rangle \rightarrow$ NO DEG

ORDEN 1

$\lambda E_1 = \langle \psi_0 | W | \psi_0 \rangle = 0$ (por las condiciones $\Delta m, \Delta l$)

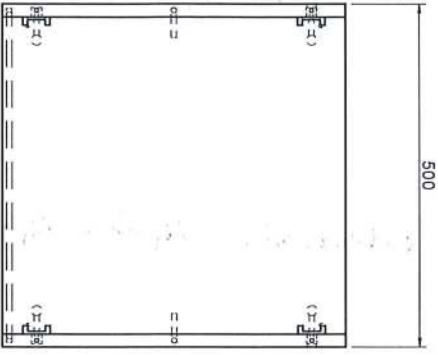
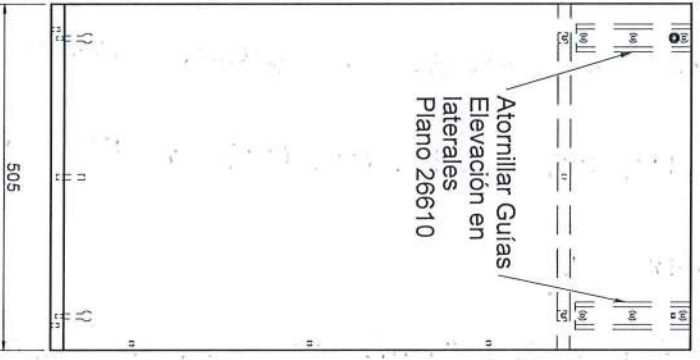
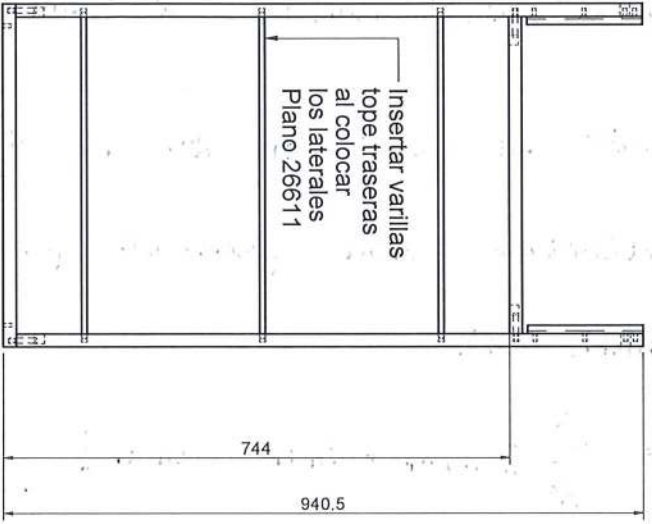
ORDEN 2

$$\lambda^2 E_2 = \sum_{\substack{n'l'm' \\ n'l'm'}} \frac{|\langle n'l'm', n'l'm' | W_{dd} | 100, 100 \rangle|^2}{2E_0 - E_n^0 - E_{n'}^0}$$

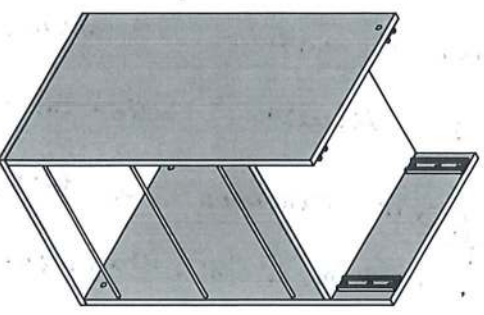
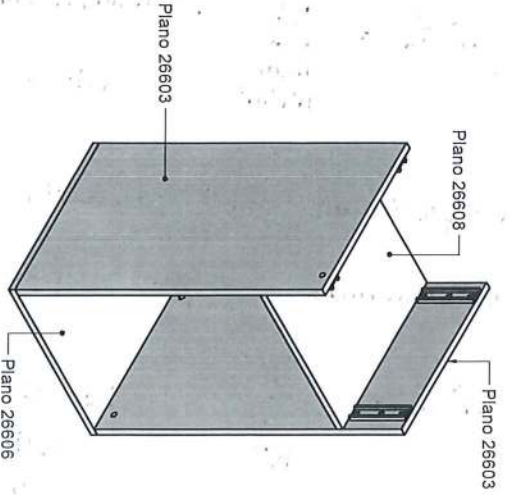
Despreciamos la variación para E continuas (E altas) y aproximamos que para E discretas $2E_0 - E_n^0 - E_{n'}^0 \approx 2E_0$

$\lambda^2 E_2 = -\frac{C}{R^6}$ $C = \frac{e^4}{2E_0} \sum_{\substack{n'l'm' \\ n'l'm'}} |\langle n'l'm', n'l'm' | W_{dd} | 100, 100 \rangle|^2$ \rightarrow no sumamos a $|100, 100\rangle$

$C = \frac{e^4}{2E_0} \cdot 6a_0^4$



MONTAJE HECHO CON EXCENTRICAS Y ESPIGAS



Nº Piezas	1						
Material	DM espesor 19mm	- Aumentar la altura a 740 mm					
Acabado		Escala	A 3	Fecha	31-05-2016	Firma	Adolfo R.
Tratamiento		1:2	Dibujado	31-05-2016	Aprobado	31-05-2016	X: Pinedo
Peso	Error Sin referencia						
Densidad							
INDICACION GENERAL DE MECANIZACION Para referir a 13 = +T 13 Para referir a 12 = -T 12 Para referir a 14 = +T 14 Para referir a 11 = -T 11 Todos los centros de trabajo independiente con R 0.2 mm. Calidad de pieza "mejor". Este plano y sus modificaciones se encuentran a disposición en el sistema de gestión de información SIGI.							
Programa FORTHINK Estructura ESTRUCTURA PROYECTOR CONJUNTO				Designación Nº Plano - Revision 26601 V01			



$$\lambda^2 E_2 = -\frac{6e^2}{R} \left(\frac{a_0}{R} \right)^5$$

Coulomb \leftarrow \rightarrow muy peg

¿Qué ocurre en el primer estado excitado?

Está degenerado 8 veces, necesitamos una matriz 8×8 . Sin embargo, sabemos que $[\mathcal{H}_0, L_z] = 0$ y como L_z es diagonal con o.p. de generados, \mathcal{H}_0 será diagonal por bloques.

Habría que analizar 3 matrices 2×2

EFEECTO STARK $\mathcal{H} = -\vec{p} \cdot \vec{E}$ $\mathcal{H}_S = -q\vec{E} \cdot \vec{R} = -qE\hat{z}$

Desplazamiento y desdoblamiento de las líneas espectrales de los átomos y moléculas cuando se les aplica un campo eléctrico

estático. ESTADO $|100\rangle$

A primer orden no se corrige $\rightarrow \lambda E_1 = 0$

$$\lambda^2 E_2 = \sum_{p \neq i} \frac{|\langle \psi_p | \mathcal{H}_S | \psi_i \rangle|^2}{E_i^0 - E_p^0} = \sum_{n \neq 1} \frac{|\langle n10 | z | 100 \rangle|^2}{E_1 - E_n} \cdot q^2 E^2$$

Podemos calcular cómo se polariza el material.

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad \langle \vec{p} \rangle = \langle \psi | q\vec{R} | \psi \rangle \quad |\psi\rangle = |100\rangle - qE \sum_{n \neq 1} \frac{\langle n10 | z | 100 \rangle}{E_1 - E_n} |n10\rangle$$

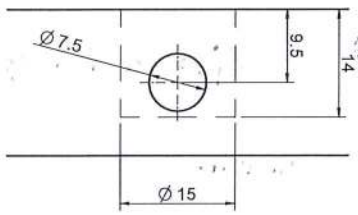
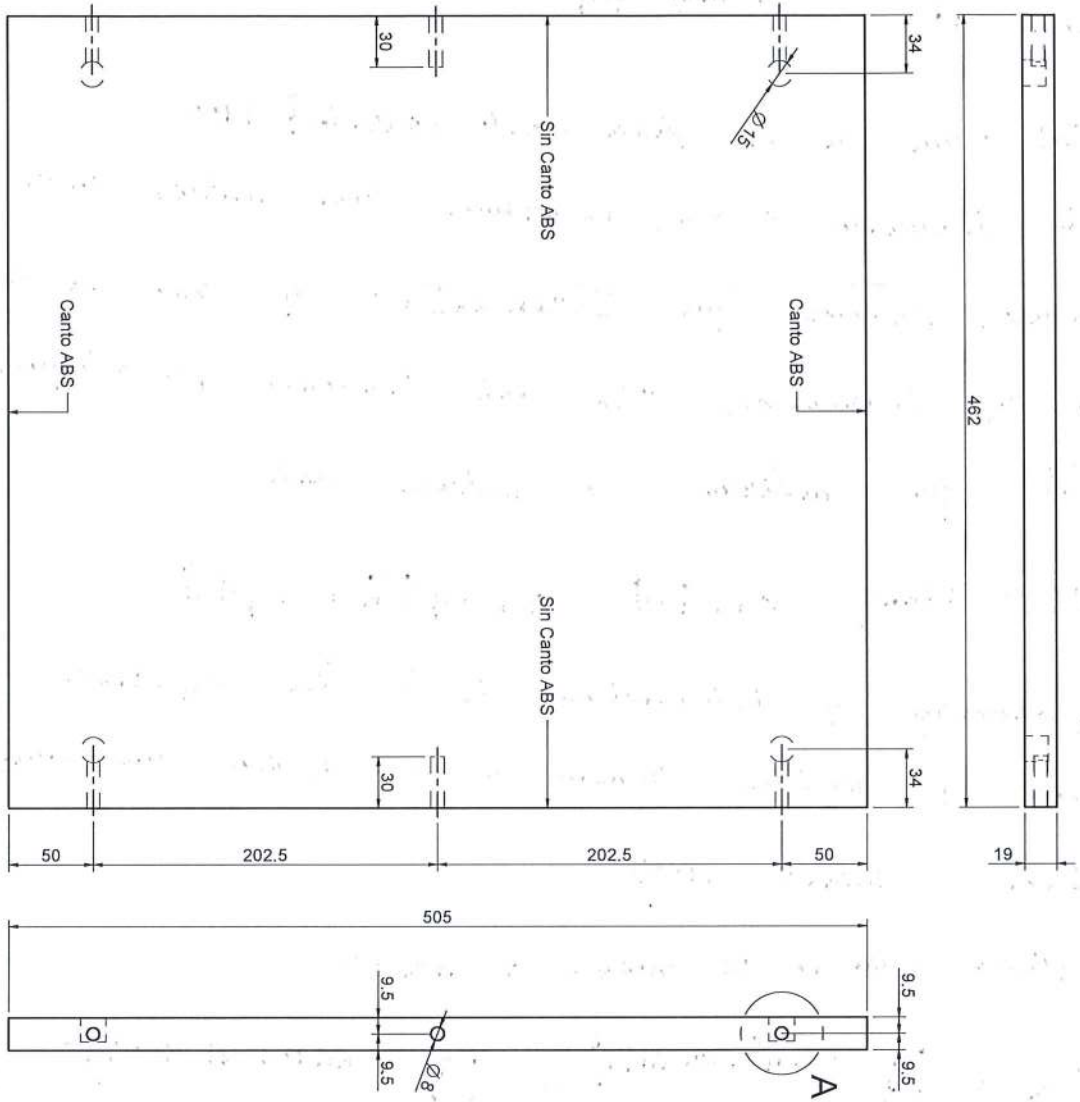
PRIMER EXCITADO

Construimos la matriz: $\langle 2lm | \mathcal{H}_S | 2l'm' \rangle = -qE \langle 2lm | z | 2l'm' \rangle$

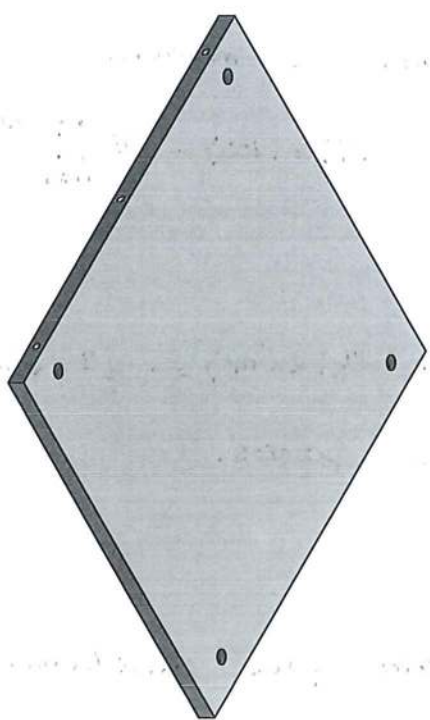
Calculamos valores y vectores propios.

MÉT. VARIACIONAL.

Si \mathcal{H} es demasiado grande como para considerarlo una perturbación.



DETALLE A



Nº Piezas	1								
Material	Aglomerado densidad mín. 800 Kg/m ³ recubrimiento de aluminio								
Acabado		Escala	A 3	Fecha	25-01-2017	Firma	Adolfo R.	Fecha	
Talamiento		Peso	Error Sin referencia	Aprobado	25-01-2017	X	Pinedo	Firma	
Densidad	0,000 g/cm ³	Tolerancia General: LE/RE/CONCACION		Programa FORTHINK		Estructura BALDA INTERMEDIA		Nº Plano - Revisión	
Para detalles: 1:3 = 1:1.5 Cotas numeradas: 1/2, 1/4, 1/8 Todos los valores sin indicación independiente con 0.2 mm. Calidad de masa "media". Espesor no estar especificado o denotado a menos se especifique en el DTA INTERMEDIA.									
ofita								26604 V00	

ÁTOMO HELIO

$$H = H_1 + H_2 + \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

$$\langle H \rangle = \langle H_1 \rangle + \langle H_2 \rangle + \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right\rangle$$

Los valores medios se calculan en una función de prueba que mantenga la simetría esférica:

$$\psi(\vec{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{z'}{a_0} \right)^{3/2} e^{-z' r_i / a_0} \quad z' \rightarrow \text{variable}$$

$$H_1 = \underbrace{\frac{p^2}{2m} - \frac{z' q^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}}_{H_1'} + \frac{z' q^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{z q^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}$$

↳ eléctrico

$$\langle H_1 \rangle = \langle H_2 \rangle = \langle H_1' \rangle + (z' - z) \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r_1} \right\rangle$$

Al final se obtiene: $\langle H \rangle = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{a_0} \left[-z'^2 + 2z z' - \frac{5}{8} \cdot z' \right]$

ESTRUCTURA FINA

modelo Bohr

$$\text{de: } \alpha = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} = \frac{v}{c} \approx \frac{1}{137} \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m q^2}$$

Operador escalar: todo aquel que commute con el momento angular. Un operador escalar es diagonal en la base de L y todos sus elementos son iguales.

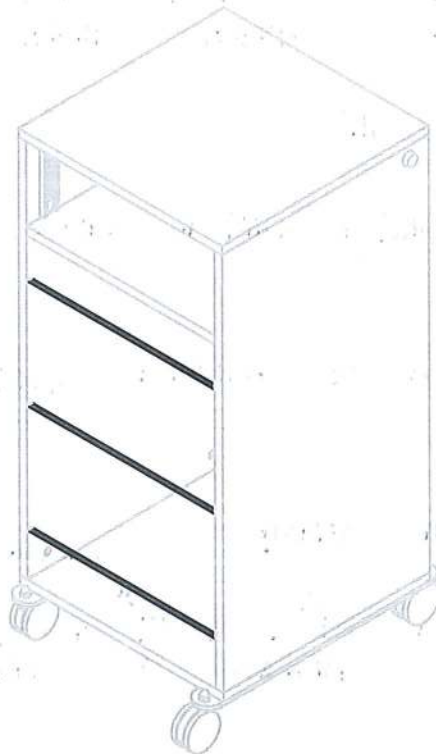
Hamiltoniano:

$$H = mc^2 + \underbrace{\frac{p^2}{2m} + V(R)}_{H_0} - \underbrace{\frac{p^4}{8m^3 c^2}}_{W_{mv}} + \underbrace{\frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{R} \frac{dV(R)}{dR} \cdot \vec{L} \cdot \vec{S}}_{W_{so}} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{8m^2 c^2} \nabla^2 V(R)}_{W_D} + \dots$$

Ø 8
Chafilán 1 x 1 45°

476

Chafilán 1 x 1 45°



Nº Piezas	1							
Material	VARILLA Ø8	Modificaciones				Fecha	Firma	Rev.
Acabado		Escala	A 4	Fecha	Firma	ofita		
Tratamiento		1:4	Dibujado	23-02-2017	Adolfo R.			
Peso	Error: Sin referencia	Utillaje	Aprobado	23-02-2017	X. Pinedo			
Densidad*	0,000 g/cm³	Designación				Nº Plano - Revisión		
<p>TOLERANCIA GENERAL DE MECANIZACIÓN</p> <p>Para exteriores h 13 = - IT 13 Colas intermedias + 1/2 IT 13 Para Interiores H 13 = + IT 13 de lo contrario DIN 7168</p> <p>Todos los cantos sin indicación redondeados con R 0,2 mm. Calidad de rosca "media".</p> <p>Este plano no podrá ser reproducido ni comunicado a terceros sin el consentimiento de OFITA SAMM</p>		<p>Programa FORTHINK Carro Proyector TOPE TRASERA</p>				<p>26607 V00</p>		

Analizaremos la importancia de cada término:

$$\bullet E = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2} = mc^2 \sqrt{1 + \frac{p^2}{mc^2}} = mc^2 \left[1 + \frac{p^2}{2m^2 c^2} - \frac{p^4}{8m^4 c^4} + \dots \right]$$

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

$\hookrightarrow W_{mv}$

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

El e^- crea un $\vec{B}' = \frac{\vec{E} \times \vec{V}}{c^2}$

$$\left. \begin{aligned} \vec{E} &= -\frac{1}{q} \vec{\nabla} V(R) = -\frac{1}{q} \frac{dV(R)}{dR} \frac{\vec{R}}{R} \\ \vec{B}' &= \frac{-1}{mc^2 q R} \frac{dV}{dR} \vec{L} \end{aligned} \right\}$$

$$\left. \begin{aligned} W_{so} &= -\frac{q}{m} \vec{S} \cdot \vec{B}' = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{R} \frac{dV}{dR} \vec{L} \cdot \vec{S} \\ V(R) &= \frac{-q^2}{4\pi \epsilon_0 R} \end{aligned} \right\} W_{so} = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{q}{4\pi \epsilon_0} \frac{1}{R^3} \vec{L} \cdot \vec{S}$$

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

$$\bullet W_D = \frac{\pi}{4\pi \epsilon_0} \cdot \frac{q^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} |\psi_{l0}|^2 \sim \frac{1}{a_0^3} \quad \frac{W_D}{H_0} \sim \alpha^2$$

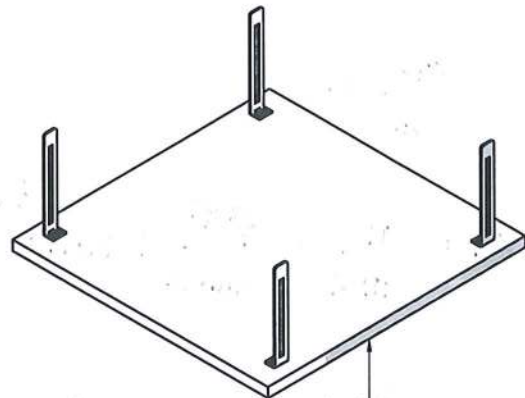
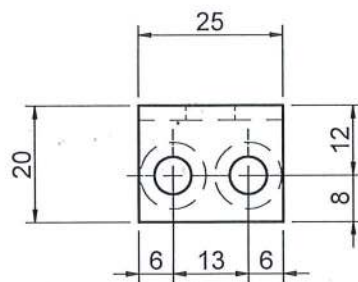
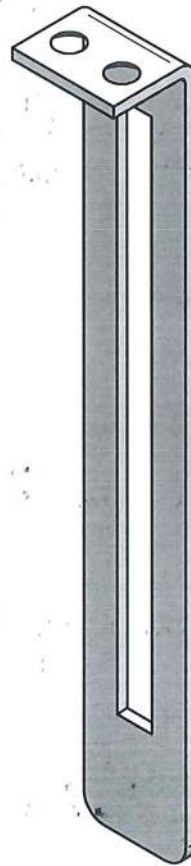
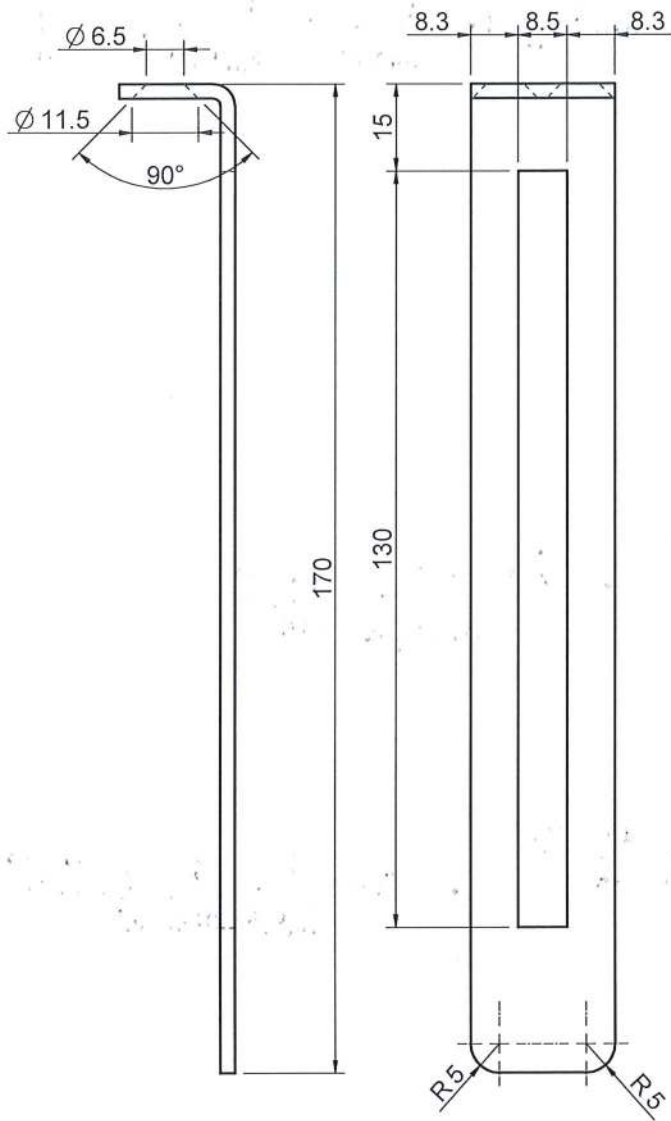
los 3 términos son igual de importantes y conmutan con L^2 . las W serán diagonales por bloques

$$W_f = W_{mv} + W_D + W_{so} = W_f' + W_{so}$$

\hookrightarrow operador escalar, diagonal en el subespacio $|l, m\rangle$

$$\Delta E_{mv} = \frac{1}{2} mc^2 \alpha^4 \left[\frac{3}{4} - \frac{n}{l+1/2} \right] \frac{1}{n^4}$$

$$\Delta E_D = \frac{1}{2} mc^2 \alpha^4 \cdot \frac{1}{n^3} \quad \text{si } l=0 \quad \text{o} \quad \Delta E_D = 0 \quad \text{si } l \neq 0$$



Cubierta

Nº Piezas	1							
Material	ST 37-2 DIN 1623 ESP. 2.5 DIN 1541	Modificaciones				Fecha	Firma	Rev.
Acabado		Escala	A 4	Fecha	Firma	ofita		
Tratamiento		1:4	Dibujado	23-02-2017	Adolfo R.			
Peso	Error: Sin referencia	Utillaje	Aprobado	23-02-2017	X. Pinedo			
Densidad	7.833 g/cm ³	Designación				Nº Plano - Revisión		
<small>TOLERANCIA GENERAL DE MECANIZACIÓN</small> Para exteriores h 13 = - IT 13 Colas Intermedias + 1/2 IT 13 Para interiores H 13 = + IT 13 de lo contrario DIN 7168 Todos los cantos sin indicación redondeados con R 0,2 mm. Calidad de rosca "media" Este plano no podrá ser reproducido ni comunicado a terceros sin el consentimiento de OFITA SAMM		Programa FORTHINK Carro Proyector PIEZA ELEVACION				26609 V00		

$$\Delta E_{so} = \frac{1}{2} mc^2 \alpha^4 \frac{1}{2n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)} \cdot \begin{cases} l & j = l + 1/2 \\ -l-1 & j = -l - 1/2 \end{cases}$$

$$\Delta E_T = \frac{1}{2} mc^2 \alpha^4 \cdot \frac{1}{n^4} \cdot \left[\frac{3}{4} - n \right] \quad \text{SOLO DEPENDE DE } n$$

EFEECTO ZEEHAN

$$H = H_0 + W_f - \vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad \vec{B} = B \hat{z}$$

Si \vec{B} es muy intenso, despreciamos W_f :

$$H = H_0 - \vec{\mu} \cdot \vec{B} = H_0 - \mu_B \cdot B = H_0 + \frac{|\mu_B|}{\hbar} [L_z + 2S_z] B$$

Autoestados: $|n, l, m, m_s\rangle \quad E_{n, m, m_s} = E_n + \mu_B (m_l + 2m_s) B$

Es fácil calcular los desdoblamientos.

* Inciso: si \vec{V} y \vec{W} son operadores vectoriales $\vec{V} \cdot \vec{W}$ siempre es un operador escalar.

Si \vec{B} es débil

Tomamos que $H = H_0 + W_f$ es un hamiltoniano sin perturbas del que conocemos todo y aplicamos teoría de perturbaciones

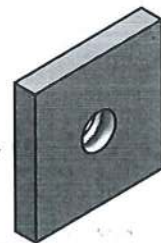
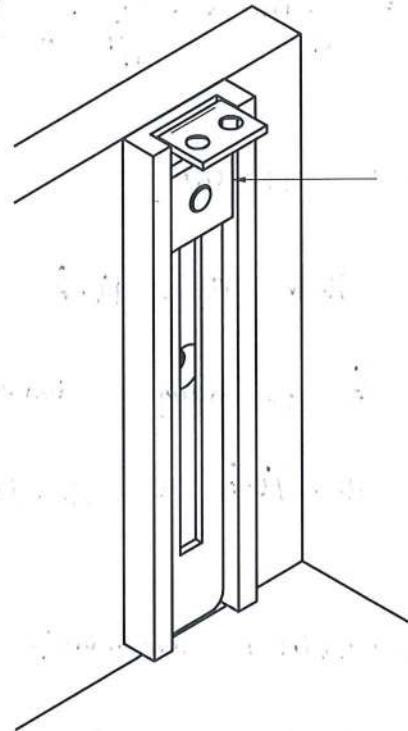
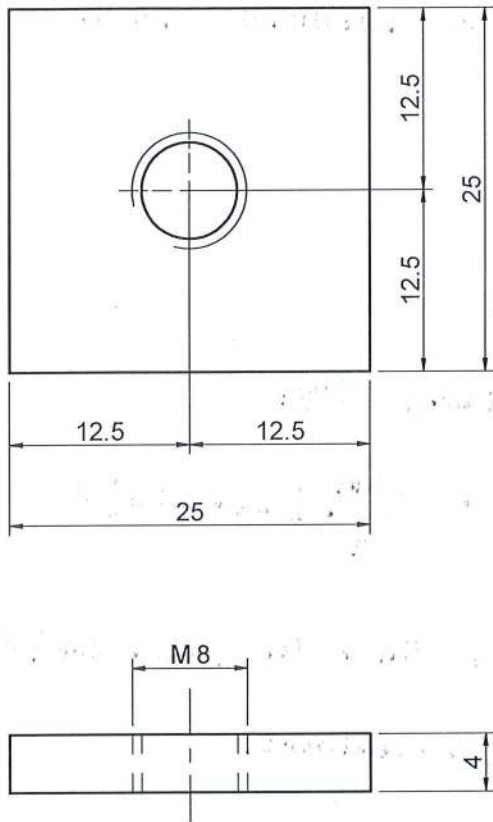
$$a \quad W = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \frac{|\mu_B|}{\hbar} [L_z + 2S_z]$$

Aplicamos Wigner-Eckart: $L_z + 2S_z = g(l, j) \cdot J_z$

$$g(l, j) = \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad J_z \cdot |n, l, j, m_j\rangle = m_j \hbar |n, l, j, m_j\rangle$$

$$E_{n, l, m_j} = E_n + A E_{n, l, j} + g |\mu_B| m_j \cdot B$$

↳ del spin óbita.



Nº Piezas	1							
Material	ST 37-2 DIN 1623 ESP. 4 DIN 1541	Modificaciones				Fecha	Firma	Rev.
Acabado		Escala	A 4	Fecha	Firma	ofita		
Tratamiento		1:4	Dibujado	23-02-2017	Adolfo R.			
Peso	Error: Sin referencia	Utillaje	Aprobado	23-02-2017	X. Pinedo			
Densidad	0.000 g/cm ³	Designación				Nº Plano - Revisión		
TOLERANCIA GENERAL DE MECANIZACIÓN Para exteriores h 13 = - IT 13 Cotas intermedias + 1/2 IT 13 Para Interiores h 13 = + IT 13 de lo contrario DIN 7168		Programa FORTHINK Carro Proyector BLOQUEO ELEVACION				26610 V00		
<small>Este plano no podrá ser reproducido ni comunicado a terceros sin el consentimiento de OFITA SAMM</small>								

Part idem

$$P_{ij} = P_{ij}^{\dagger}$$

$$[P_{ij}, H] = 0$$

$$S = \frac{1}{2} [1 + P_{12}]$$

$$A = \frac{1}{2} [1 - P_{12}]$$

$$|\varphi^A\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} |1:\varphi_1\rangle & |1:\varphi_2\rangle & \dots & |1:\varphi_N\rangle \\ |2:\varphi_1\rangle & & & \\ \vdots & & & \\ |N:\varphi_1\rangle & |N:\varphi_2\rangle & \dots & |N:\varphi_N\rangle \end{pmatrix}$$

Sin dependencia temporal:

$$P = | \langle u_n | \varphi \rangle \langle u_p | \varphi \rangle + \varepsilon | \langle u_n | \chi \rangle \langle u_p | \varphi \rangle |^2$$

$$|\varphi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|u_n\rangle + \varepsilon |u_p\rangle] \quad |u_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|u_n u_p\rangle + \varepsilon |u_p u_n\rangle]$$

Con dependencia temporal

$$P = | \langle \hat{n}, \hat{n} | U(t) | \hat{x}, -\hat{x} \rangle + \varepsilon | \langle -\hat{n}, \hat{n} | U(t) | \hat{x}, -\hat{x} \rangle |^2$$

$$S_{ab} = \int_{\mathbb{R}} \varphi_a^*(x_1) \varphi_b(x_1) dx_1$$

$$J_{nn'} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} | \varphi_n^{(0)}(x_1) |^2 V'(x_1 - x_2) | \varphi_{n'}^{(0)}(x_2) |^2 dx_1 dx_2$$

$$K_{nn'} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_n^{\circ}(x_1) \varphi_{n'}^{\circ}(x_1) V'(x_1 - x_2) \varphi_{n'}^{\circ}(x_2) \varphi_n^{\circ}(x_2) dx_1 dx_2$$

$$V' = \begin{pmatrix} J_{12} - K_{12} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & J_{12} & -K_{12} & 0 \\ 0 & -K_{12} & J_{12} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & J_{12} - K_{12} \end{pmatrix}$$

$$J_{12} - K_{12} \quad \times 3$$

$$J_{12} + K_{12}$$

$$\varphi_{12++}^{\circ} \quad \varphi_{12--}^{\circ} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{12+-}^{\circ} + \varphi_{21-+}^{\circ}]$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{12+-}^{\circ} - \varphi_{21-+}^{\circ}]$$

Átomos multielectrónicos

$$H = \sum_{i=1}^Z \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^Z \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{4\pi} \int d\Omega_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^Z \int d\vec{r}_j |\psi(\vec{r}_j)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

$$U = \langle \psi | H^{Z+1} | \psi \rangle - \langle \psi | H^Z | \psi \rangle$$

IRC

$$2S+1 \quad L$$

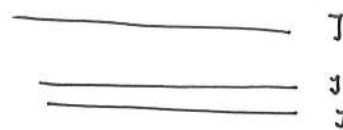
$$g = (2S+1)(2L+1)$$

A mayor S y a mayor L menor E

S=0

$$H_{SO} = A \cdot \vec{L} \cdot \vec{S}$$

$$2S+1 \quad L \quad J$$



A mayor J mayor E para e-

Para hueco → al revés

EFEECTO - ZEEHMAN

$$E_{n, m, m_s} = E_n + (\mu_B) (m_l + 2m_s) B \quad \text{campo fuerte}$$

$$E_{n, m, j} = E_n + \Delta E_{n, l, j} + g(\mu_B) m_j B \quad \text{campo débil}$$

$$J_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i\sqrt{3} & 0 & 0 \\ i\sqrt{3} & 0 & -2i & 0 \\ 0 & 2i & 0 & -i\sqrt{3} \\ 0 & 0 & i\sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}$$

$$| \frac{3}{2} \rangle \quad | \frac{1}{2} \rangle \quad | -\frac{1}{2} \rangle \quad | -\frac{3}{2} \rangle$$

$$| -\frac{3}{2} \rangle_x = (-i, -\sqrt{3}, i\sqrt{3}, 1)$$

$$| -\frac{1}{2} \rangle_x = (i, +\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{i}{\sqrt{3}}, 1)$$

$$| \frac{1}{2} \rangle_x = (-i, \frac{1}{\sqrt{3}}, -\frac{i}{\sqrt{3}}, 1)$$

$$| \frac{3}{2} \rangle_x = (i, -\sqrt{3}, -i\sqrt{3}, 1)$$

COEFICIENTES DE CLEBSCH-GORDAN (Cae en examen)

A cada coeficiente hay que añadir una $\sqrt{\quad}$. Así $-2/3$ significa $-\sqrt{2/3}$.

Espines que sumo

Notación:

$j_1 \times j_2$	J	J	...
	M	M	...
$m_1 \ m_2$	coefi.		
$m_1 \ m_2$	cientos		

1/2 x 1/2

1	1	0
1/2 1/2	1	0
1/2 -1/2	1/2 1/2	1
-1/2 1/2	1/2 -1/2	-1
-1/2 -1/2	1	-1

2 x 1

3	2	1
2 1	1	1
2 0	1/3 2/3	3
1 1	2/3 -1/3	2
2 -1	1/15 1/3 3/5	3 2 1
1 0	8/15 1/6 -3/10	1 1 1
0 1	6/15 -1/2 1/10	3 2 1

3	2	1
0	0	0
1 -1	1/5 1/2 3/10	3 2 1
0 0	3/5 0 -2/5	-1 -1 -1
-1 1	1/5 -1/2 3/10	0 -1 6/15 1/2 1/10
		-1 0 8/15 -1/6 -3/10
		-2 1 1/15 -1/3 3/5

coeficientes

3/2 x 1

5/2	3/2	1/2
3/2 1	1	1
3/2 0	2/5 3/5	5/2 3/2
1/2 1	3/5 -2/5	3/2 3/2
3/2 -1	1/10 2/5 1/2	5/2 3/2 1/2
1/2 0	3/5 1/15 -1/3	1/2 1/2 1/2
-1/2 1	3/10 -8/15 1/6	3/2 -1 1/2

1 x 1/2

3/2	1/2
1 1/2	1
1 -1/2	1/3 2/3
0 1/2	2/3 -1/3
0 -1/2	2/3 1/3
-1 1/2	1/3 -2/3
-1 -1/2	1

1 x 1

2	1
1 1	1
1 0	1/2 1/2
0 1	1/2 -1/2

2 x 1/2

5/2	3/2
2 1/2	1
2 -1/2	1/5 4/5
1 1/2	4/5 -1/5
1 -1/2	2/5 3/5
0 1/2	3/5 -2/5
0 -1/2	3/5 2/5
-1 1/2	2/5 -3/5

3/2 x 1/2

2	1
3/2 1/2	1
3/2 -1/2	1/4 3/4
1/2 1/2	3/4 -1/4
1/2 -1/2	1/2 1/2
-1/2 1/2	1/2 -1/2
-1/2 -1/2	3/4 1/4
-3/2 1/2	1/4 -3/4
-3/2 -1/2	1

