

# Capítulo 10. La teoría de perturbaciones

## 10.1. El desarrollo perturbativo

10.1.1. Los valores propios

10.1.2. La normalización

10.1.3. El desarrollo de las correcciones en la base del hamiltoniano de referencia

## 10.2. Los estados no degenerados

10.2.1. Ejemplo. El oscilador armónico en un campo de fuerza constante

10.2.2. Ejemplo. El efecto Zeeman en un átomo hidrogenoide

10.2.3. Ejemplo. La interacción de un dipolo magnético con un campo uniforme ( $\vec{\mathbf{B}} = B\vec{k}$ )

10.2.4. Ejemplo. El oscilador armónico con una perturbación cúbica

## 10.3. Los estados degenerados

10.3.1. Ejemplo. El efecto Zeeman en los orbitales  $p$

10.3.2. Ejemplo. El acoplamiento espín-órbita en un átomo hidrogenoide

## 10.4. La teoría de perturbaciones dependiente del tiempo

10.4.1. El tratamiento perturbativo

10.4.2. Ejemplo. La perturbación armónica

10.4.3. La absorción de radiación electromagnética

10.4.4. El sistema con un potencial central

## 10. La teoría de perturbaciones

La teoría de perturbaciones permite obtener aproximaciones de los valores y funciones propios de un sistema tomando como punto de partida a un sistema referencia. El sistema de referencia debe tener alguna semejanza con el caso que se desea estudiar. Este método de aproximación se usa ampliamente en diversas ramas de las matemáticas aplicadas para encontrar soluciones aproximadas de mucho tipos de ecuaciones, incluyendo tanto a las algebraicas, como a las integrales y las diferenciales.

### 10.1. El desarrollo perturbativo

La elección de un sistema de referencia no es única, sin embargo es necesario que sus soluciones sean conocidas y que sea lo más parecido posible al sistema real. Cuando esto ocurre la diferencia entre el hamiltoniano de referencia y el real será pequeña, y se espera que sus soluciones no sean muy diferentes. De tal forma que esa diferencia pueda ser considerada como una pequeña perturbación sobre el sistema de referencia.

Sean  $\hat{H}_0$  un hamiltoniano con solución conocida,

$$\hat{H}_0|m\rangle = E_m|m\rangle, \quad (10.1)$$

y  $\hat{H}_0 + \hat{H}'$  el hamiltoniano del sistema de interés. Adicionalmente, se considera un hamiltoniano de trabajo o auxiliar, que depende de un parámetro  $\lambda$ ,

$$\hat{H}_\lambda \equiv \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'. \quad (10.2)$$

Las soluciones del hamiltoniano auxiliar,

$$\hat{H}_\lambda \Psi_m = W_m \Psi_m, \quad (10.3)$$

también dependen de  $\lambda$ . Por lo tanto,  $\Psi_m$  y  $W_m$  pueden desarrollarse en series de potencias de  $\lambda$ ,

$$|\Psi_m\rangle = \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j |\Phi_m^{(j)}\rangle, \quad W_m = \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j \omega_m^{(j)}. \quad (10.4)$$

Este hamiltoniano auxiliar establece una conexión entre el sistema de referencia ( $\lambda = 0$ ) y el sistema real ( $\lambda = 1$ ) y para obtener una estimación de las propiedades del sistema real es necesario evaluar las sumas perturbativas en  $\lambda = 1$ . Por esta razón, el primer objetivo de la teoría de perturbaciones consiste en obtener expresiones que permitan calcular a todos los coeficientes de ambos desarrollos,  $|\Phi_m^{(j)}\rangle$  y  $\omega_m^{(j)}$ .

Las series de potencias deben satisfacer la ecuación de valores propios del hamiltoniano auxiliar, así que es necesario sustituir dichas expresiones en ambos lados de la ecuación de valores propios. Para el lado izquierdo se tiene que

$$\hat{H}_\lambda |\Psi_m\rangle = \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j \hat{H} |\Phi_m^{(j)}\rangle + \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^{j+1} \hat{H}' |\Phi_m^{(j)}\rangle. \quad (10.5)$$

Las sumas se reagrupan con un cambio de índices,  $l = j + 1$ . Así,

$$\begin{aligned} \hat{H}_\lambda |\Psi_m\rangle &= \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j \hat{H} |\Phi_m^{(j)}\rangle + \sum_{l=1}^{\infty} \lambda^l \hat{H}' |\Phi_m^{(l-1)}\rangle \\ &= \hat{H}_0 |\Phi_m^{(0)}\rangle + \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j \left\{ \hat{H}_0 |\Phi_m^{(j)}\rangle + \hat{H}' |\Phi_m^{(j-1)}\rangle \right\}. \end{aligned} \quad (10.6)$$

De forma similar,

$$\begin{aligned} W_m |\Psi_m\rangle &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^{l+k} \omega_m^{(k)} |\Phi_m^{(l)}\rangle = \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j \sum_{l=0}^j \omega_m^{(j-l)} |\Phi_m^{(l)}\rangle \\ &= \omega_m^{(0)} |\Phi_m^{(0)}\rangle + \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j \sum_{l=0}^j \omega_m^{(j-l)} |\Phi_m^{(l)}\rangle, \end{aligned} \quad (10.7)$$

en donde se han agrupado todos los términos de la suma doble usando el cambio de variable  $j = l + k$ .

Al igualar ambos polinomios, se tiene una igualdad de coeficientes para cada potencia de  $\lambda$ ,

$$\begin{aligned} \lambda^0: \quad & \hat{H}_0 |\Phi_m^{(0)}\rangle = \omega_m^{(0)} |\Phi_m^{(0)}\rangle, \\ \lambda^j: \quad & \hat{H}_0 |\Phi_m^{(j)}\rangle + \hat{H}' |\Phi_m^{(j-1)}\rangle = \sum_{l=0}^j \omega_m^{(j-l)} |\Phi_m^{(l)}\rangle, \quad j > 0. \end{aligned} \quad (10.8)$$

La ecuación para el orden cero ( $j=0$ ), términos independientes, es la ecuación de valores propios del hamiltoniano de referencia,  $\hat{H}_0$ , entonces,

$$\left| \Phi_m^{(0)} \right\rangle = |m\rangle, \quad \omega_m^{(0)} = E_m. \quad (10.9)$$

Observe que la aproximación de orden cero corresponde al sistema de referencia, por lo que los términos siguientes pueden interpretarse como correcciones a este nivel de aproximación. Para los términos de orden superior,  $j > 0$ , se obtiene un sistema de ecuaciones diferenciales no homogéneas,

$$\left[ \hat{H}_0 - E_m \right] \left| \Phi_m^{(j)} \right\rangle = \sum_{l=0}^{j-1} \omega_m^{(j-l)} \left| \Phi_m^{(l)} \right\rangle - \hat{H}' \left| \Phi_m^{(j-1)} \right\rangle. \quad (10.10)$$

Es importante mencionar estas ecuaciones se deben resolver en orden creciente de  $j$ , ya que la ecuación de orden  $j$  requiere de las correcciones anteriores.

### 10.1.1. Los valores propios

Para obtener los coeficientes del desarrollo de los valores propios es necesario proyectar la ecuación (10.10) sobre el estado del sistema de referencia,  $|m\rangle$ . Así,

$$0 = \langle m | \hat{H}_0 - E_m | \Phi_m^{(j)} \rangle = \sum_{l=0}^{j-1} \omega_m^{(j-l)} \langle m | \Phi_m^{(l)} \rangle - \langle m | \hat{H}' | \Phi_m^{(j-1)} \rangle. \quad (10.11)$$

Esta ecuación permite obtener expresiones para las correcciones a la energía,  $\omega_m^{(j)}$ .

A primer orden,  $j=1$ ,

$$\omega_m^{(1)} = \langle m | \hat{H}' | \Phi_m^{(0)} \rangle = \langle m | \hat{H}' | m \rangle, \quad (10.12)$$

es decir, la corrección a primer orden en la energía corresponde a evaluar el valor promedio del hamiltoniano de la perturbación con las funciones de orden cero.

Para  $j > 1$ ,

$$\omega_m^{(j)} = \omega_m^{(j)} \langle m | \Phi_m^{(0)} \rangle = \langle m | \hat{H}' | \Phi_m^{(j-1)} \rangle - \sum_{l=1}^{j-1} \omega_m^{(j-l)} \langle m | \Phi_m^{(l)} \rangle. \quad (10.13)$$

En particular, para  $j = 2$ ,

$$\omega_m^{(2)} = \langle m | \hat{H}' | \Phi_m^{(1)} \rangle - \omega_m^{(1)} \langle m | \Phi_m^{(1)} \rangle. \quad (10.14)$$

### 10.1.2. La normalización

La condición de normalización de la función de onda permite obtener información útil.

Así,

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \Psi_m | \Psi_m \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \lambda^{k+l} \langle \Phi_m^{(k)} | \Phi_m^{(l)} \rangle \\ &= \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j \sum_{l=0}^j \langle \Phi_m^{(j-l)} | \Phi_m^{(l)} \rangle = \langle \Phi_m^{(0)} | \Phi_m^{(0)} \rangle + \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j \sum_{l=0}^j \langle \Phi_m^{(j-l)} | \Phi_m^{(l)} \rangle, \end{aligned} \quad (10.15)$$

en donde  $j = k + l$ .

Igualando ambos polinomios se tiene que

$$\begin{aligned} \lambda^0: \quad 1 &= \langle \Phi_m^{(0)} | \Phi_m^{(0)} \rangle = \langle m | m \rangle, \\ \lambda^j: \quad 0 &= \sum_{l=0}^j \langle \Phi_m^{(j-l)} | \Phi_m^{(l)} \rangle, \quad j > 0. \end{aligned} \quad (10.16)$$

La ecuación de orden cero indica que las funciones de referencia debe estar normalizadas.

A primer orden,

$$0 = \langle \Phi_m^{(1)} | m \rangle + \langle m | \Phi_m^{(1)} \rangle = 2\text{Re} \langle m | \Phi_m^{(1)} \rangle. \quad (10.17)$$

Por lo tanto, se puede elegir

$$\langle m | \Phi_m^{(1)} \rangle = 0, \quad (10.18)$$

es decir, la corrección de primer orden en la función de onda es ortogonal a la función de orden cero. Para  $j > 1$ , esto ya no ocurre,

$$0 = \langle \Phi_m^{(j)} | m \rangle + \sum_{l=1}^{j-1} \langle \Phi_m^{(j-l)} | \Phi_m^{(l)} \rangle + \langle m | \Phi_m^{(j)} \rangle. \quad (10.19)$$

y

$$\langle m | \Phi_m^{(j)} \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{l=1}^{j-1} \langle \Phi_m^{(j-l)} | \Phi_m^{(l)} \rangle. \quad (10.20)$$

### 10.1.3. El desarrollo de las correcciones en la base del hamiltoniano de referencia

Las correcciones a la función de onda provienen de la solución de las ecuaciones diferenciales no homogéneas. Para no resolver directamente estas ecuaciones, las funciones  $\Phi_m^{(k)}$  se desarrollan en la base de las funciones propias del sistema de referencia,  $\hat{H}_0$ ,

$$|\Phi_m^{(k)}\rangle = \sum_n a_{mn}^{(k)} |n\rangle, \quad a_{mn}^{(k)} = \langle n | \Phi_m^{(k)} \rangle. \quad (10.21)$$

En particular, para el orden cero, el desarrollo sólo contiene un término,

$$a_{mn}^{(0)} = \langle n | \Phi_m^{(0)} \rangle = \langle n | m \rangle = \delta_{nm}. \quad (10.22)$$

Sustituyendo este desarrollo en la ecuación (10.10), para  $j > 0$ , se obtiene

$$\begin{aligned} \sum_n a_{mn}^{(j)} [\hat{H}_0 - E_m] |n\rangle &= \sum_{l=0}^{j-1} \omega_m^{(j-l)} \sum_n a_{mn}^{(l)} |n\rangle - \sum_n a_{mn}^{(j-1)} \hat{H}' |n\rangle = \\ \sum_n a_{mn}^{(j)} [E_n - E_m] |n\rangle &= \sum_n \sum_{l=0}^{j-1} \omega_m^{(j-l)} a_{mn}^{(l)} |n\rangle - \sum_n a_{mn}^{(j-1)} \hat{H}' |n\rangle \end{aligned} \quad (10.23)$$

y proyectando sobre el estado de la base,  $|p\rangle$ , se tiene que

$$\sum_n a_{mn}^{(j)} (E_n - E_m) \delta_{pn} = \sum_n \sum_{l=0}^{j-1} a_{mn}^{(l)} \omega_m^{(j-l)} \delta_{pn} - \sum_n a_{mn}^{(j-1)} \langle p | \hat{H}' | n \rangle. \quad (10.24)$$

Por lo tanto,

$$a_{mp}^{(j)} (E_p - E_m) = \sum_{l=0}^{j-1} a_{mp}^{(l)} \omega_m^{(j-l)} - \sum_n a_{mn}^{(j-1)} H'_{pn}, \quad (10.25)$$

en donde  $H'_{pn} = \langle p | \hat{H}' | n \rangle$ . Cuando  $E_p \neq E_m$ , esta ecuación permite evaluar los coeficientes

$a_{mp}^{(j)}$  que aparecen en la ecuación (10.21).

Es importante mencionar que al utilizar este desarrollo, las ecuaciones diferenciales se transforman en ecuaciones algebraicas. La desventaja radica en que las correcciones a la función de onda provienen de la serie del desarrollo anterior. Por lo que, para obtener estas correcciones es necesario calcular todos los coeficientes  $a_{mn}^{(j)}$ , para cada orden de corrección deseado.

## 10.2. Los estados no degenerados

Para estados no degenerados, los coeficientes se obtienen usando las ecuaciones de la sección previa. Si el estado de referencia  $|m\rangle$  no es degenerado (no hay otro estado del sistema de referencia con la misma energía), la ecuación (10.25) conduce a

$$a_{mp}^{(j)} = \frac{1}{E_p - E_m} \left[ \sum_{l=0}^{j-1} a_{mp}^{(l)} \omega_m^{(j-l)} - \sum_n a_{mn}^{(j-1)} H'_{pn} \right], \quad (p \neq m). \quad (10.26)$$

Note que esta ecuación permite calcular a todos los coeficientes, excepto a uno,  $a_{mm}^{(j)}$ . Para poder calcular a este coeficiente es necesario utilizar otra ecuación, por ejemplo, la condición de normalización, ecuación (10.20).

En particular, a primer orden,

$$a_{mp}^{(1)} = \frac{1}{E_p - E_m} \left[ a_{mp}^{(0)} \omega_m^{(1)} - \sum_n a_{mn}^{(0)} H'_{pn} \right], \quad (p \neq m), \quad (10.27)$$

pero, de las ecuaciones de orden cero, ecuación (10.22)

$$a_{mp}^{(0)} = \delta_{pm}, \quad (10.28)$$

así,

$$a_{mp}^{(1)} = \frac{1}{E_p - E_m} \left[ \delta_{pm} \omega_m^{(1)} - \sum_n \delta_{mn} H'_{pn} \right] = \frac{H'_{pm}}{E_m - E_p}, \quad (p \neq m). \quad (10.29)$$

De la condición de normalización, ecuación (10.18), el coeficiente  $a_{mm}^{(1)}$  es cero,

$$a_{mm}^{(1)} = \langle m | \Phi_m^{(1)} \rangle = 0. \quad (10.30)$$

Este resultado es consecuencia de la ortogonalidad entre las correcciones de orden cero y uno.

Para ordenes superiores,  $j > 1$ , la proyección con las funciones de referencia ya no es cero y se debe usar de la condición de normalización, ecuación (10.20). Por lo que se obtiene

$$a_{mm}^{(j)} = \langle m | \Phi_m^{(j)} \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{l=1}^{j-1} \langle \Phi_m^{(j-l)} | \Phi_m^{(l)} \rangle. \quad (10.31)$$

En resumen, a primer orden, las ecuaciones quedan en la forma:

$$\omega_m^{(1)} = H'_{mm}, \quad a_{mp}^{(1)} = \frac{H'_{pm}}{E_m - E_p}, \quad (p \neq m), \quad a_{mm}^{(1)} = 0$$

$$|\Phi_m^{(1)}\rangle = \sum_{p \neq m} a_{mp}^{(1)} |p\rangle = \sum_{p \neq m} \frac{H'_{pm}}{E_m - E_p} |p\rangle = \sum_{p \neq m} \frac{|p\rangle \langle p | H' | m \rangle}{E_m - E_p}. \quad (10.32)$$

Para el orden dos se tiene que

$$\omega_m^{(2)} = \langle m | H' | \Phi_m^{(1)} \rangle = \sum_{p \neq m} \frac{|H'_{mp}|^2}{E_m - E_p}. \quad (10.33)$$

Observe que, cuando  $E_m \approx E_p$ , el estado  $|p\rangle$  puede tener una contribución muy grande en  $\omega_m^{(2)}$ . Para el estado basal ( $m=0$ ),  $E_p > E_0$ , y la corrección de segundo orden a la energía siempre es estabilizante,

$$\omega_0^{(2)} = -\sum_{p>0} \frac{|H'_{0p}|^2}{E_p - E_0} < 0. \quad (10.34)$$

Adicionalmente,

$$|\Phi_m^{(2)}\rangle = \sum_p a_{mp}^{(2)} |p\rangle = a_{mm}^{(2)} |m\rangle + \sum_{p \neq m} a_{mp}^{(2)} |p\rangle, \quad (10.35)$$

en donde

$$a_{mp}^{(2)} = \frac{1}{E_p - E_m} \left[ \frac{H'_{pm} H'_{mm}}{E_m - E_p} - \sum_{n \neq m} \frac{H'_{pn} H'_{nm}}{E_m - E_n} \right], \quad (p \neq m), \quad a_{mm}^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{p \neq m} \left| \frac{H'_{pm}}{E_m - E_p} \right|^2. \quad (10.36)$$

Esto es, a orden cero, se parte de las soluciones del sistema de referencia y la primera corrección a la energía,  $\omega_m^{(1)} = H'_{mm}$ , sólo involucra a las funciones de referencia. Las funciones de onda a primer orden requieren de un esfuerzo mayor. Sin embargo, si se calculan, la obtención de la corrección de segundo orden a la energía representa un esfuerzo comparativamente menor,

$$\omega_m^{(2)} = \langle m | H' | \Phi_m^{(1)} \rangle. \quad (10.37)$$

En general, si ya se ha obtenido la corrección de orden  $k$  a la función de onda, siempre es posible calcular  $\omega_m^{(k+1)}$  con un costo relativamente bajo.

### 10.2.1. Ejemplo. El oscilador armónico en un campo de fuerza constante

El potencial debido a este campo de fuerza es lineal, como en el caso de la gravedad,

$$\hat{H}' = V = -Fx. \quad (10.38)$$

Lo más conveniente es tomar como sistema de referencia al oscilador armónico libre,

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega^2 \hat{x}^2}{2}, \quad E_m = \hbar\omega \left(m + \frac{1}{2}\right),$$

$$|m\rangle = N_m e^{-\frac{1}{2}\xi^2} H_m(\xi), \quad \xi = \alpha x, \quad \alpha = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}. \quad (10.39)$$

Los elementos de matriz para la perturbación son conocidos en este caso,

$$H'_{nm} = \langle n | \hat{H}' | m \rangle = -F \langle n | \hat{x} | m \rangle = -F \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \left\{ \sqrt{m} \delta_{m,n+1} + \sqrt{m+1} \delta_{m,n-1} \right\}$$

$$= -F \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \begin{cases} 0 & , m \neq n \pm 1 \quad (|n-m| \neq 1) \\ \sqrt{m} & , m = n+1 \quad (n = m-1) \\ \sqrt{m+1} & , m = n-1 \quad (n = m+1) \end{cases}. \quad (10.40)$$

Así,  $H'_{mm} = \langle m | \hat{x} | m \rangle = 0$  y  $\omega_m^{(1)} = 0$ . Además,

$$\begin{aligned}
 a_{mp}^{(1)} &= \frac{-F \langle p | \hat{x} | m \rangle}{\hbar \omega \left( m + \frac{1}{2} - p - \frac{1}{2} \right)} = -F \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}} \frac{[\sqrt{m}\delta_{m,p+1} + \sqrt{m+1}\delta_{m,p-1}]}{\hbar \omega (m-p)} \\
 &= \frac{-F}{\sqrt{2\mu\hbar\omega^3}} \left( \sqrt{m}\delta_{p,m-1} - \sqrt{m+1}\delta_{p,m+1} \right) \\
 &= \frac{F}{\sqrt{2\mu\hbar\omega^3}} \begin{cases} 0 & , |m-p| \neq 1 \\ -\sqrt{m} & , p=m-1 \\ \sqrt{m+1} & , p=m+1 \end{cases} = \frac{F}{\sqrt{2\omega^3\mu\hbar}} \begin{cases} 0 & , |m-p| \neq 1 \\ -\sqrt{p+1} & , p=m-1 \\ \sqrt{p} & , p=m+1 \end{cases}
 \end{aligned} \tag{10.41}$$

Por lo tanto, a primer orden, ,

$$\begin{aligned}
 W_m &\approx E_m = \hbar \omega \left( m + \frac{1}{2} \right), \\
 |\Psi_m\rangle &\approx |m\rangle + \frac{-F}{\sqrt{2\mu\hbar\omega^3}} \left[ \sqrt{m}|m-1\rangle - \sqrt{m+1}|m+1\rangle \right] \\
 &= |m\rangle - \frac{F\sqrt{m}}{\sqrt{2\mu\hbar\omega^3}} |m-1\rangle + \frac{F\sqrt{m+1}}{\sqrt{2\mu\hbar\omega^3}} |m+1\rangle
 \end{aligned} \tag{10.42}$$

A segundo orden,

$$\begin{aligned}
 \omega_m^{(2)} &= \sum_{n \neq m} \frac{|H'_{nm}|^2}{E_m - E_n} = -\frac{F^2}{2\mu\omega^2}, \\
 a_{mm}^{(2)} &= -\frac{1}{2} \sum_{p \neq m} |a_{mp}^{(1)}|^2 = -\frac{F^2}{2\mu\hbar\omega^3} \left( m + \frac{1}{2} \right),
 \end{aligned} \tag{10.43}$$

$$\begin{aligned}
 a_{mp}^{(2)} &= \frac{1}{E_p - E_m} \left[ a_{mp}^{(1)} \omega_m^{(1)} - \sum_{pn} a_{mn}^{(1)} H'_{pn} \right] \\
 &= \frac{F^2}{4\mu\hbar\omega^3} \left[ \sqrt{m(m-1)}\delta_{m,p+2} + \sqrt{(m+1)(m+2)}\delta_{m,p-2} \right]
 \end{aligned}$$

Así,

$$W_m = E_m + \omega_m^{(2)} = \hbar\omega\left(m + \frac{1}{2}\right) - \frac{F^2}{2\mu\omega^2},$$

$$\begin{aligned} |\Psi_m\rangle \approx & |m\rangle - F\sqrt{\frac{m}{2\mu\hbar\omega^3}}|m-1\rangle + F\sqrt{\frac{m+1}{2\mu\hbar\omega^3}}|m+1\rangle \\ & + \frac{F^2}{2\mu\hbar\omega^3} \left[ -\left(m + \frac{1}{2}\right)|m\rangle + \frac{1}{2}\sqrt{m(m-1)}|m-2\rangle + \frac{1}{2}\sqrt{(m+1)(m+2)}|m+2\rangle \right]. \end{aligned} \quad (10.44)$$

De igual forma,

$$\omega_m^{(3)} = \langle m | \hat{H}' | \Phi_m^{(2)} \rangle - \omega_m^{(2)} \langle m | \Phi_m^{(1)} \rangle - \omega_m^{(1)} \langle m | \Phi_m^{(2)} \rangle = 0,$$

$$a_{mp}^{(3)} = \frac{F^3}{(2\mu\hbar\omega^3)^{3/2}} \left[ \begin{aligned} & -\frac{1}{6}\sqrt{(m-2)(m-1)}m\delta_{p,m-3} + \frac{1}{2}m\sqrt{m}\delta_{p,m-1} \\ & -\frac{1}{2}\sqrt{m+1}(m+1)\delta_{p,m+1} + \frac{1}{6}\sqrt{(m+1)(m+2)(m+3)}\delta_{p,m+3} \end{aligned} \right],$$

$$a_{mm}^{(3)} = -\frac{1}{2} \left( \langle \Phi_m^{(2)} | \Phi_m^{(1)} \rangle + \langle \Phi_m^{(1)} | \Phi_m^{(2)} \rangle \right) = 0. \quad (10.45)$$

$$\omega_m^{(4)} = \langle m | H' | \Phi_m^{(3)} \rangle - \omega_m^{(3)} \langle m | \Phi_m^{(1)} \rangle - \omega_m^{(2)} \langle m | \Phi_m^{(2)} \rangle - \omega_m^{(1)} \langle m | \Phi_m^{(3)} \rangle = 0.$$

$$\omega_{mm}^{(k)} = 0, \quad k > 2.$$

Como se comentó en la Sección 9.3.3, este caso tiene solución exacta. El hamiltoniano tiene un potencial cuadrático desplazado,

$$\hat{H}_0 + H' = \hat{T} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 - Fx, \quad (10.46)$$

y el potencial puede factorizarse en la forma

$$V(x) = \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 - Fx = \frac{\mu\omega^2}{2} \left( x - \frac{F}{\mu\omega^2} \right)^2 - \frac{F^2}{2\mu\omega^2} = \frac{\mu\omega^2}{2} \left( x - \frac{F}{\mu\omega^2} \right)^2 + \omega_m^{(2)}. \quad (10.47)$$

Este polinomio representa una parábola con la misma curvatura que el sistema de referencia, pero con la posición de equilibrio desplazada y con un cambio constante en la energía,  $\omega_m^{(2)}$ . Por tanto, sus soluciones toman la forma

$$W_m = E_m + \omega_m^{(2)}, \quad \Psi_m(x) = u_m \left( x - \frac{F}{\mu\omega^2} \right). \quad (10.48)$$

Por lo tanto, a segundo orden ya se tiene la energía correcta, sin embargo, se requiere de un número infinito de términos para poder representar a la función de onda exacta. Ésta es una gaussiana desplazada y para describirla con gaussianas centradas en el origen se necesita toda la serie perturbativa. Esta tendencia se muestra en la Figura 10.1.

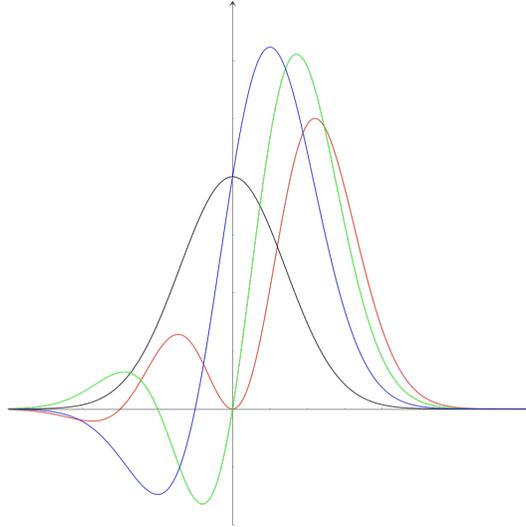


Figura 10.1. Las soluciones aproximadas para el estado basal oscilador en un campo de fuerza constante mediante la teoría de perturbaciones a orden 0 (línea negra), 1 (azul), 2.(verde) y 3 (roja).

### 10.2.2. Ejemplo. El efecto Zeeman en átomo hidrogenoide

El efecto Zeeman ocurre cuando un átomo o molécula está en presencia de un campo magnético uniforme. La interacción con un campo electromagnético se puede describir en función de los potenciales eléctrico,  $\varphi$ , y magnético,  $\vec{A}$ . Estos potenciales están relacionados con los campos mediante las ecuaciones

$$\vec{E} = -\nabla\varphi, \quad \vec{B} = \nabla \times \vec{A}. \quad (10.49)$$

Sin embargo, los potenciales no son únicos.

El hamiltoniano de una partícula cargada, con carga  $Q$ , en presencia de un campo electromagnético tiene la forma

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= \frac{1}{2\mu} \left( \hat{p}^2 - Q \left[ \hat{\vec{p}} \cdot \hat{\vec{A}} + \hat{\vec{A}} \cdot \hat{\vec{p}} \right] + Q^2 \hat{A}^2 \right) + Q\varphi + V(\vec{r}) \\
&= \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\vec{r}) + Q\varphi - \frac{Q}{2\mu} \left[ \hat{\vec{p}} \cdot \hat{\vec{A}} + \hat{\vec{A}} \cdot \hat{\vec{p}} \right] + \frac{Q^2}{2\mu} \hat{A}^2, \\
&= \hat{H}_0 + Q \left[ \varphi - \frac{\hat{\vec{p}} \cdot \hat{\vec{A}} + \hat{\vec{A}} \cdot \hat{\vec{p}}}{2\mu} \right] + \frac{Q^2}{2\mu} \hat{A}^2
\end{aligned} \tag{10.50}$$

en donde  $\hat{H}_0$  es el hamiltoniano en ausencia del campo. En el efecto Zeeman sólo hay un campo magnético uniforme, por tanto,

$$\begin{aligned}
\vec{\mathbf{E}} &= 0, & \varphi &= cte = 0; & \vec{\mathbf{B}} &= \mathbf{B}\vec{k}, & \vec{\mathbf{B}} &= \nabla \times \vec{\mathbf{A}}, \\
\mathbf{B}_1 &= 0 = \partial_2 A_3 - \partial_3 A_2, & \mathbf{B}_2 &= 0 = \partial_3 A_1 - \partial_1 A_3, & \mathbf{B}_3 &= \mathbf{B} = \partial_1 A_2 - \partial_2 A_1.
\end{aligned} \tag{10.51}$$

Por simplicidad, se toma la opción

$$\partial_2 A_3 = 0, \quad \partial_3 A_2 = 0, \quad \partial_3 A_1 = 0, \quad \partial_1 A_3 = 0, \quad \partial_1 A_2 = \frac{\mathbf{B}}{2}, \quad -\partial_2 A_1 = \frac{\mathbf{B}}{2}. \tag{10.52}$$

Así,

$$\begin{aligned}
A_3 &= A_3(r_3), & A_2 &= A_2(r_1, r_2), & A_2 &= \frac{1}{2}\mathbf{B}r_1 + f(r_2), \\
A_1 &= A_1(r_1, r_2), & A_1 &= -\frac{1}{2}\mathbf{B}r_2 + g(r_1).
\end{aligned} \tag{10.53}$$

Finalmente, tomado la elección más sencilla ( $f = g = A_3 = 0$ ), el campo magnético se puede escribir en la forma

$$A_1 = -\frac{\mathbf{B}}{2}r_2, \quad A_2 = \frac{\mathbf{B}}{2}r_1, \quad A_3 = 0, \quad \vec{\mathbf{A}} = \frac{\mathbf{B}}{2} \begin{bmatrix} -r_2 \\ r_1 \\ 0 \end{bmatrix}. \tag{10.54}$$

y

$$\hat{\vec{p}} \cdot \hat{\vec{A}} + \hat{\vec{A}} \cdot \hat{\vec{p}} = \frac{1}{2}\mathbf{B}(-\hat{p}_1 \hat{r}_2 + \hat{p}_2 \hat{r}_1 - \hat{r}_2 \hat{p}_1 + \hat{r}_1 \hat{p}_2) = \mathbf{B}(\hat{r}_1 \hat{p}_2 - \hat{r}_2 \hat{p}_1) = \mathbf{B}\hat{L}_3. \tag{10.55}$$

Por lo tanto

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \frac{\mathbf{B}Q}{2\mu} \hat{L}_3 + \mathbf{B}^2 \frac{Q^2}{8\mu} (r^2 - z^2), \quad \hat{H}' = -\mathbf{B} \frac{Q\hbar}{2\mu} \left( \frac{\hat{L}_3}{\hbar} \right) + \mathbf{B}^2 Q^2 \frac{r^2 - z^2}{8\mu}, \quad (10.56)$$

y para campos débiles

$$\hat{H}' \approx -\mathbf{B} \frac{Q\hbar}{2\mu} \frac{\hat{L}_3}{\hbar}. \quad (10.57)$$

En el efecto Zeeman, el sistema de referencia es un átomo hidrogenoide libre,

$$\hat{H}_0 |nlm\rangle = E_n |nlm\rangle, \quad E_n = -\frac{\varepsilon_0 Z^2}{n^2}, \quad |nlm\rangle = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (10.58)$$

Así,

$$\omega_{nlm}^{(1)} = \langle nlm | \hat{H}' | nlm \rangle = \mathbf{B} \frac{e\hbar}{2\mu} m, \quad (10.59)$$

en donde  $Q$  es la carga del electrón,  $Q = -e$ .

En el caso de un campo débil, se puede observar que  $[\hat{H}_0, \hat{H}'] = -\frac{\mathbf{B}e}{2\mu} [\hat{H}_0, \hat{L}_3] = 0$ , por lo tanto, los kets hidrogenoides también son kets propios de  $\hat{H}'$ ,

$$\hat{H} |nlm\rangle = \left( E_n + \mathbf{B} \frac{e\hbar}{2\mu} m \right) |nlm\rangle, \quad (10.60)$$

y

$$W_{nlm} = E_n + \omega_{nlm}^{(1)}. \quad (10.61)$$

Así, los estados propios para una misma  $l$  tienen una separación uniforme,  $\Delta E = \mathbf{B}e\hbar/2\mu$ .

### 10.2.3. Ejemplo. La interacción de un dipolo magnético con un campo uniforme ( $\vec{\mathbf{B}} = \mathbf{B}\vec{k}$ )

La energía de interacción de un dipolo magnético con un campo uniforme tiene la forma

$$\hat{H}' = -\vec{\hat{\mathbf{B}}} \cdot \hat{\vec{\mu}}_m = -\mathbf{B} \hat{\mu}_{m3}. \quad (10.62)$$

El momento magnético debido a una carga que se mueve en el espacio es proporcional a su momento angular, comparando las ecuaciones (10.57) y (10.62), se tiene que

$$\hat{\mu}_{m3} = -\frac{e\hbar}{2\mu} \left( \frac{\hat{L}_3}{\hbar} \right) = -\mu_B \frac{\hat{L}_3}{\hbar}, \quad (10.63)$$

por lo tanto

$$\hat{\mu}_m = -\mu_B \frac{\hat{L}}{\hbar}, \quad (10.64)$$

en donde la constante  $\mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2\mu}$  se denomina el magnetón de Bohr. Para el momento angular de espín electrónico, los resultados experimentales muestran una relación similar con el momento magnético asociado,

$$\vec{\mu}_s = -2\mu_B \frac{\vec{S}}{\hbar}, \quad (10.65)$$

y, en general, se tiene que

$$\vec{\mu} = g\mu_B \frac{\vec{J}}{\hbar}, \quad (10.66)$$

en donde el valor de  $g$  depende de cada tipo de partícula, por ejemplo,

- (a) momento angular orbital electrónico:  $g = -1$ ,
- (b) momento angular de espín electrónico:  $g \approx -2$ ,
- (c) momento angular de espín nuclear:  $g$  depende de cada núcleo.

El valor de la constante  $g$  del espín nuclear es de gran utilidad en la espectroscopía RMN.

Si se usan a las funciones propias del momento angular como funciones de referencia,  $|LM\rangle$ , a primer orden, se tienen estados uniformemente separados,

$$\omega_{LM}^{(1)} = \mathbf{B}\mu_B M, \quad M = -L, \dots, L. \quad (10.67)$$

#### 10.2.4. Ejemplo. El oscilador armónico con una perturbación cúbica

En este caso, la elección es sencilla, el sistema de referencia es el oscilador armónico,

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega^2 x^2}{2}, \quad \hat{H}' = \beta x^3, \quad (10.68)$$

con

$$\begin{aligned} \hat{x} &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^+) & [a, a^+] &= 1 & \hat{a}|n\rangle &= \sqrt{n}|n-1\rangle & \hat{a}^+|n\rangle &= \sqrt{n+1}|n+1\rangle \\ \hat{N} &= \hat{a}^+ \hat{a} & \hat{H}_0 &= \hbar\omega \left( \hat{N} + \frac{1}{2} \right) & \hat{N}|n\rangle &= n|n\rangle & \hat{a}\hat{a}^+ &= \hat{N} + 1 \\ [\hat{N}, \hat{a}] &= -\hat{a} & [\hat{N}, \hat{a}^+] &= \hat{a}^+ & \hat{N}\hat{a} &= \hat{a}\hat{N} - \hat{a} & \hat{N}\hat{a}^+ &= \hat{a}^+\hat{N} + \hat{a}^+ \end{aligned} \quad , \quad (10.69)$$

y, de acuerdo con la Sección 5.2,

$$\begin{aligned} \hat{x}^3 &= \left( \frac{\hbar}{2\mu\omega} \right)^{3/2} (\hat{a} + \hat{a}^+)^3 = \left( \frac{\hbar}{2\mu\omega} \right)^{3/2} (\hat{a} + \hat{a}^+) (\hat{a}\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^+ + \hat{a}^+\hat{a} + \hat{a}^+\hat{a}^+) \\ &= \left( \frac{\hbar}{2\mu\omega} \right)^{3/2} (\hat{a}^3 + 3\hat{a}\hat{N} + 3\hat{N}\hat{a}^+ + \hat{a}^{+3}) \end{aligned} \quad (10.70)$$

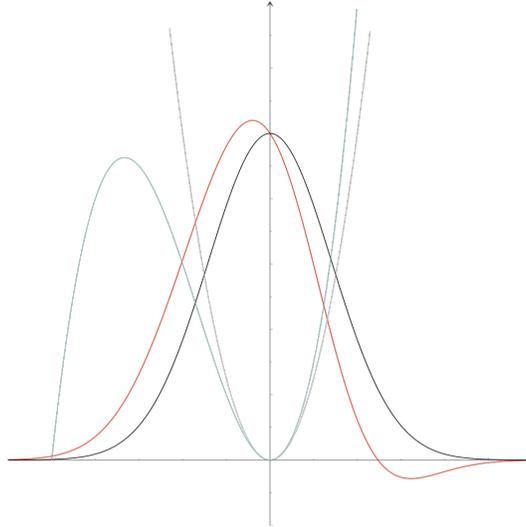


Figura 10.2. Las soluciones aproximadas para el estado basal oscilador con un potencial cúbico mediante la teoría de perturbaciones a orden 0 (línea negra), 1 (roja). El potencial armónico aparece con una línea gris y el potencial cúbico en azul.

Evaluando la corrección a la energía a primer orden, se tiene que ésta es cero,

$$\omega_m^{(1)} = H'_{mm} = 0, \quad (10.71)$$

mientras que cuatro estados contribuyen a la función de onda. A segundo orden, se tiene una forma cuadrática en la energía,

$$\omega_m^{(2)} = \sum_{p \neq m} a_{mp}^{(1)} H'_{mp} = -\frac{\beta^2 \hbar^2}{8\mu^3 \omega^4} (30m^2 + 30m + 11) = -\frac{15\beta^2 \hbar^2}{4\mu^3 \omega^4} \left(m + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{7\beta^2 \hbar^2}{16\mu^3 \omega^4}, \quad (10.72)$$

y el espectro toma la forma

$$W_m \approx \hbar \omega \left(m + \frac{1}{2}\right) - \frac{15\beta^2 \hbar^2}{4\mu^3 \omega^4} \left(m + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{7\beta^2 \hbar^2}{16\mu^3 \omega^4}. \quad (10.73)$$

Este resultado rompe la uniformidad en la separación entre los estados. La Figura 10.2 muestra la solución aproximada a primer orden. La adición del potencial cúbico rompe la simetría de la función propia.

### 10.3. Los estados degenerados

Sean  $|1\rangle, |2\rangle, \dots, |g\rangle$  estados degenerados de  $\hat{H}_0$ ,

$$\hat{H}_0 |k\rangle = E |k\rangle, \quad k = 1, 2, \dots, g. \quad (10.74)$$

Cualquier combinación lineal de estos estados también tendrá la misma energía,

$$\hat{H}_0 \left| \sum_{k=1}^g C_k u_k \right\rangle = E \left| \sum_{k=1}^g C_k u_k \right\rangle. \quad (10.75)$$

De hecho existe un número infinito de conjuntos de  $g$  kets que son degenerados. Por lo que el conjunto de kets del sistema de referencia no es único cuando hay degeneración.

En el caso contrario, al tomar el límite cuando  $\lambda$  tiende a cero, el hamiltoniano del sistema real tiende al hamiltoniano de referencia, de igual forma, las funciones del sistema real tienden a un conjunto bien definido de funciones degeneradas. El conjunto que proviene de este límite (apagar la perturbación) permite definir al conjunto de funciones del estado de referencia,  $|\Phi_m^{(0)}\rangle$ . Estos kets de referencia son una combinación lineal de los kets del hamiltoniano  $\hat{H}_0$ ,

$$\left| \Phi_m^{(0)} \right\rangle = \sum_{n=1}^g a_{mn}^{(0)} |n\rangle, \quad a_{mn}^{(0)} = \langle n | \Phi_m^{(0)} \rangle, \quad (10.76)$$

y provienen de tomar el límite  $\lambda \rightarrow 0$  en el hamiltoniano  $\hat{H}_\lambda$ . Así, los coeficientes de la combinación lineal se determinan a partir del desarrollo perturbativo.

Para la ecuación de primer orden, ecuación (10.25), al considerar los estados degenerados, se tiene que

$$a_{mp}^{(1)} (E_p - E_m) = 0 = \omega_m^{(1)} a_{mp}^{(0)} - \langle p | \hat{H}' | \Phi_m^{(0)} \rangle, \quad (10.77)$$

por tanto

$$\omega_m^{(1)} a_{mp}^{(0)} = \langle p | \hat{H}' | \Phi_m^{(0)} \rangle = \sum_{n=1}^g a_{mn}^{(0)} H'_{pn}. \quad (10.78)$$

En notación matricial, se obtiene una ecuación de valores propios,

$$\tilde{H}' \bar{a}_m^{(0)} = \omega_m^{(1)} \bar{a}_m^{(0)}, \quad (10.79)$$

en donde

$$\tilde{H}' \equiv \begin{bmatrix} H'_{11} & \cdots & H'_{1g} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ H'_{g1} & \cdots & H'_{gg} \end{bmatrix}, \quad \bar{a}_m^{(0)} = \begin{bmatrix} a_{m1}^{(0)} \\ \vdots \\ a_{mg}^{(0)} \end{bmatrix}, \quad (10.80)$$

las correcciones de primer orden  $\omega_m^{(1)}$  son los valores propios de  $\tilde{H}'$  en el subespacio de estados degenerados, y los coeficientes  $\bar{a}_m^{(0)}$  son los vectores propios de  $\tilde{H}'$ .

Sí, a primer orden, aún hay degeneración en algún subconjunto del subespacio degenerado, entonces es necesario ir a mayor orden para determinar a  $\bar{a}_m^{(0)}$ .

Note que, a diferencia del caso no degenerado, las ecuaciones de primer orden no proporcionan la corrección correspondiente a la función de onda.

### 10.3.1. Ejemplo. El efecto Zeeman en los orbitales $p$

Los orbitales hidrogenoides  $p$  son tres veces degenerados, por lo que es necesario aplicar las ecuaciones recién descritas. Para un campo uniforme y débil, el hamiltoniano de interacción con el campo es proporcional a  $\hat{L}_3$ ,

$$\hat{H}' = \frac{e\hbar}{2\mu} \mathbf{B} \left( \frac{\hat{L}_3}{\hbar} \right), \quad (10.81)$$

por tanto,

$$\tilde{H}' = \begin{bmatrix} \langle np_1 | \hat{H}' | np_1 \rangle & \langle np_1 | \hat{H}' | np_0 \rangle & \langle np_1 | \hat{H}' | np_{-1} \rangle \\ \langle np_0 | \hat{H}' | np_1 \rangle & \langle np_0 | \hat{H}' | np_0 \rangle & \langle np_0 | \hat{H}' | np_{-1} \rangle \\ \langle np_{-1} | \hat{H}' | np_1 \rangle & \langle np_{-1} | \hat{H}' | np_0 \rangle & \langle np_{-1} | \hat{H}' | np_{-1} \rangle \end{bmatrix}. \quad (10.82)$$

En este caso los orbitales hidrogenoides también son kets propios del operador de perturbación, por lo que

$$\hat{H}' | np_m \rangle = \left( \frac{e\hbar}{2\mu} \right) \mathbf{B} m. \quad (10.83)$$

Por esta razón, la matriz de perturbación es diagonal,

$$\tilde{H}' = \frac{e\hbar}{2\mu} \mathbf{B} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}. \quad (10.84)$$

Para eliminar las constantes del hamiltoniano, se realiza la transformación

$$\tilde{M} \equiv \frac{2\mu}{e\hbar \mathbf{B}} \tilde{H}', \quad x_m \equiv \frac{2\mu}{e\hbar \mathbf{B}} \omega_m^{(1)}, \quad (10.85)$$

por lo que se debe resolver la ecuación

$$\tilde{M} \vec{a}_m^{(0)} = x_m \vec{a}_m^{(0)}, \quad (\tilde{M} - x_m \tilde{I}) \vec{a}_m^{(0)} = \vec{0}. \quad (10.86)$$

Para que haya una solución no trivial del problema homogéneo es necesario que el determinante del sistemas sea cero,

$$\det(\tilde{M} - x\tilde{I}) = \begin{vmatrix} 1-x & 0 & 0 \\ 0 & -x & 0 \\ 0 & 0 & -(1+x) \end{vmatrix} = -(1+x)(1-x)(-x) = 0. \quad (10.87)$$

Por lo tanto, los valores de  $x$  son 1, 0, -1. Los vectores propios son solución del problema homogéneo para cada valor de  $x$ , es decir son solución del sistema

$$(1-x)A_1 = 0, \quad -xA_2 = 0, \quad -(1+x)A_3 = 0. \quad (10.88)$$

Para cada valor de  $x$  el sistema tiene una o más ecuaciones dependientes, por lo que habrá uno o más grados de libertad en cada solución. Así, las soluciones para cada valor de  $x$  son:

$$\begin{aligned} x=1, \quad & \begin{aligned} -A_2 &= 0 \\ -2A_3 &= 0 \end{aligned}, & \bar{a}_1^{(0)} &= \begin{bmatrix} A_1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = A_1 \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = |np_1\rangle, \\ \\ x=0, \quad & \begin{aligned} A_1 &= 0 \\ -A_3 &= 0 \end{aligned}, & \bar{a}_2^{(0)} &= A_2 \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} = |np_0\rangle; \\ \\ x=-1, \quad & \begin{aligned} 2A_1 &= 0 \\ A_2 &= 0 \end{aligned}, & \bar{a}_3^{(0)} &= A_3 \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} = |np_{-1}\rangle. \end{aligned} \quad (10.89)$$

En este ejemplo, debido a que el hamiltoniano conmuta con el operador de perturbación, la matriz de perturbación es diagonal y los kets de referencia coinciden con los kets hidrogenoides. Además, las correcciones a la energía quedan en la forma

$$\omega_m^{(1)} = \left( \frac{e\hbar}{2\mu} \right) \mathbf{B}m. \quad (10.90)$$

Note que la separación entre los estados es proporcional a la intensidad del campo,  $\mathbf{B}$ .

Para este problema  $\hat{H}'$  conmuta con  $\hat{H}_0$ , de hecho,  $[\hat{H}_0, \hat{H}_0 + \hat{H}'] = 0$ , por lo tanto,  $\hat{H}_0$  y  $\hat{H}_0 + \hat{H}'$  tienen funciones propias comunes. Esto es, las funciones hidrogenoides también son solución del sistema con el campo magnético. Por tanto,  $E_n + \frac{e\hbar}{2\mu} \mathbf{B}m$  es la solución exacta.

### 10.3.2. Ejemplo. El acoplamiento espín-órbita en un átomo hidrogenoide

La interacción entre los momentos magnéticos asociados con los momentos angulares orbital y de espín da origen al término conocido como la interacción espín-órbita. Esta interacción está descrita por el hamiltoniano

$$\hat{H}' = a(r) \hat{L} \cdot \hat{S}, \quad a(r) = \frac{1}{2\mu^2 c^2 r} \frac{dV}{dr} = \frac{Zq^2}{2\mu^2 c^2 r^3}. \quad (10.91)$$

En este caso se requiere que  $L > 0$ . Tomando en cuenta el espín, existen seis estados degenerados tipo  $p$ , representados por los kets

$$|\alpha_i\rangle = |n 1 m_i, \frac{1}{2} m_{si}\rangle, \quad \omega^{(0)} = E_n. \quad (10.92)$$

Por comodidad, los kets se numeran en el orden siguiente,

$$\begin{aligned} |\alpha_1\rangle &= |np_1\alpha\rangle, & |\alpha_3\rangle &= |np_0\alpha\rangle, & |\alpha_5\rangle &= |np_{-1}\alpha\rangle, \\ |\alpha_2\rangle &= |np_1\beta\rangle, & |\alpha_4\rangle &= |np_0\beta\rangle, & |\alpha_6\rangle &= |np_{-1}\beta\rangle \end{aligned} \quad (10.93)$$

Usando los operadores de ascenso y descenso, el operador de perturbación toma la forma

$$\hat{H}' = a(r) \left[ \hat{L}_3 \hat{S}_3 + \frac{1}{2} \hat{L}_+ \hat{S}_- + \frac{1}{2} \hat{L}_- \hat{S}_+ \right] = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{h}_3, \quad (10.94)$$

en donde

$$\hat{h}_1 \equiv a(r) \hat{L}_3 \hat{S}_3, \quad \hat{h}_2 \equiv \frac{1}{2} a(r) \hat{L}_+ \hat{S}_-, \quad \hat{h}_3 \equiv \frac{1}{2} a(r) \hat{L}_- \hat{S}_+. \quad (10.95)$$

Los elementos de matriz correspondientes a los operadores anteriores pueden calcularse explícitamente, con excepción de la parte radial, la cual es igual para todos,

$$\begin{aligned}
\langle \alpha_j | \hat{h}_1 | \alpha_i \rangle &= \int_0^\infty R_{n1}^2 a(r) r^2 dr \langle 1m_j | \hat{L}_3 | 1m_i \rangle \langle \frac{1}{2} m_{s_j} | \hat{S}_3 | \frac{1}{2} m_{s_i} \rangle, \\
&= A_{n1} \hbar^2 m_i \delta_{m_j m_i} \delta_{m_{s_j} m_{s_i}}, \\
\langle \alpha_j | \hat{h}_2 | \alpha_i \rangle &= \frac{1}{2} A_{n1} \langle 1m_j | \hat{L}_+ | 1m_i \rangle \langle \frac{1}{2} m_{s_j} | \hat{S}_- | \frac{1}{2} m_{s_i} \rangle, \\
&= A_{n1} \frac{\hbar^2}{2} \sqrt{(2+m_i)(1-m_i)\left(\frac{3}{2}-m_{s_i}\right)\left(\frac{1}{2}+m_{s_i}\right)} \delta_{m_j, m_i+1} \delta_{m_{s_j}, m_{s_i}-1}, \\
\langle \alpha_j | \hat{h}_3 | \alpha_i \rangle &= \frac{1}{2} A_{n1} \langle 1m_j | \hat{L}_- | 1m_i \rangle \langle \frac{1}{2} m_{s_j} | \hat{S}_+ | \frac{1}{2} m_{s_i} \rangle, \\
&= A_{n1} \frac{\hbar^2}{2} \sqrt{(2-m_i)(1+m_i)\left(\frac{3}{2}+m_{s_i}\right)\left(\frac{1}{2}-m_{s_i}\right)} \delta_{m_j, m_i-1} \delta_{m_{s_j}, m_{s_i}+1}
\end{aligned} \tag{10.96}$$

en donde

$$A_{n1} \equiv \int_0^\infty R_{n1}^2 a(r) r^2 dr. \tag{10.97}$$

Así,

$\frac{\tilde{h}_1}{A_{n1} \hbar^2} =$	(1,1/2)	(1,-1/2)	(0,1/2)	(0,-1/2)	(-1,1/2)	(-1,-1/2)
(1,1/2)	1/2	0	0	0	0	0
(1,-1/2)	0	-1/2	0	0	0	0
(0,1/2)	0	0	0	0	0	0
(0,-1/2)	0	0	0	0	0	0
(-1,1/2)	0	0	0	0	-1/2	0
(-1,-1/2)	0	0	0	0	0	1/2

$\frac{2\tilde{h}_2}{A_{n1} \hbar^2} =$	(1,1/2)	(1,-1/2)	(0,1/2)	(0,-1/2)	(-1,1/2)	(-1,-1/2)
(1,1/2)	0	0	0	0	0	0
(1,-1/2)	0	0	$\sqrt{2}$	0	0	0
(0,1/2)	0	0	0	0	0	0
(0,-1/2)	0	0	0	0	$\sqrt{2}$	0
(-1,1/2)	0	0	0	0	0	0
(-1,-1/2)	0	0	0	0	0	0

$\frac{2\tilde{h}_{31}}{A_{n1}\hbar^2} =$	(1,1/2)	(1,-1/2)	(0,1/2)	(0,-1/2)	(-1,1/2)	(-1,-1/2)
(1,1/2)	0	0	0	0	0	0
(1,-1/2)	0	0	0	0	0	0
(0,1/2)	0	$\sqrt{2}$	0	0	0	0
(0,-1/2)	0	0	0	0	0	0
(-1,1/2)	0	0	0	$\sqrt{2}$	0	0
(-1,-1/2)	0	0	0	0	0	0

Por lo tanto,

$$\tilde{H}' = \frac{\hbar^2 A_{n1}}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \equiv \frac{\hbar^2 A_{n1}}{2} \tilde{M}. \quad (10.98)$$

Con la transformación  $x_m \equiv \frac{2}{\hbar^2 A_{n1}} \omega_m^{(1)}$ , la ecuación a resolver toma la forma

$$\tilde{M} \tilde{a}_m^{(0)} = x_m \tilde{a}_m^{(0)}, \quad (10.99)$$

por lo que,  $\det(\tilde{M} - x\tilde{I}) = 0$ . Así,

$$\begin{aligned} 0 &= (1-x) \left[ -(1+x)(-x)-2 \right] (1-x) \left[ -x(-1-x)-2 \right] \\ &= (1-x)^2 (x^2+x-2)^2 = (1-x)^2 (x+2)^2 (x-1)^2 = (x-1)^4 (x+2)^2. \end{aligned} \quad (10.100)$$

En este caso se tiene que  $x=1$  es una raíz cuádruple y  $x=-2$  es una raíz doble. Las correcciones a la energía quedan agrupadas en forma similar,

$$\omega_m^{(1)} = \frac{\hbar^2 A_{n1}}{2} x_m. \quad (10.101)$$

Los vectores propios se calculan resolviendo el sistema homogéneo. Para la raíz cuádruple,  $x=1$ ,

$$\begin{aligned}
-2a_2 + \sqrt{2}a_3 &= 0 \\
\sqrt{2}a_2 - a_3 &= 0 & a_3 &= \sqrt{2}a_2 \\
-a_4 + \sqrt{2}a_5 &= 0 & a_4 &= \sqrt{2}a_5 \\
\sqrt{2}a_4 - 2a_5 &= 0
\end{aligned}
\quad \vec{a} = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \sqrt{2}a_2 \\ \sqrt{2}a_5 \\ a_5 \\ a_6 \end{bmatrix}, \quad (10.102)$$

por lo tanto, la solución tiene cuatro grados de libertad. Los vectores propios de la raíz doble,  $x = -2$ , son

$$\begin{aligned}
3a_1 &= 0 & a_1 &= 0 \\
a_2 + \sqrt{2}a_3 &= 0 & a_2 &= -\sqrt{2}a_3 \\
\sqrt{2}a_2 + 2a_3 &= 0 & a_3 &= -\sqrt{2}a_5 \\
2a_4 + \sqrt{2}a_5 &= 0 & a_6 &= 0 \\
\sqrt{2}a_4 + a_5 &= 0 \\
3a_6 &= 0
\end{aligned}
\quad \vec{a} = \begin{bmatrix} 0 \\ -\sqrt{2}a_3 \\ a_3 \\ a_4 \\ -\sqrt{2}a_4 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (10.103)$$

y presentan dos grados de libertad.

### La clasificación de los estados del acoplamiento espín-órbita

La degeneración de estos estados está asociada con su momento angular total,  $J$ , esto es,

$$\begin{aligned}
x = 1 &\rightarrow 4 \text{ estados} \rightarrow J = \frac{3}{2} \\
x = -2 &\rightarrow 2 \text{ estados} \rightarrow J = \frac{1}{2}
\end{aligned} \quad (10.104)$$

En este caso, el momento angular total está dado por  $\vec{J} \equiv \vec{L} + \vec{S}$ . Así,

$$J^2 = (\vec{L} + \vec{S})^2 = L^2 + S^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S}. \quad (10.105)$$

Como  $[\hat{H}_0 + \hat{H}', \hat{J}^2] = 0$ ,  $[\hat{H}_0 + \hat{H}', \hat{J}_3] = 0$ , el hamiltoniano y los operadores de momento angular total tienen funciones propias comunes. Entonces, los grados de libertad pueden fijarse de tal forma que las funciones de orden cero también sean funciones propias de los operadores de momento angular total.

Al aplicar el operador  $\hat{J}^2$  sobre los estados degenerados se tiene que

$$\begin{aligned}\hat{J}^2|\alpha_i\rangle &= \hat{L}^2|\alpha_i\rangle + 2\hat{L}\cdot\hat{S}|\alpha_i\rangle + \hat{S}^2|\alpha_i\rangle = \hbar^2\left[2|\alpha_i\rangle + 2\hat{L}\cdot\hat{S}|\alpha_i\rangle + \frac{3}{4}|\alpha_i\rangle\right], \\ &= \hbar^2\left[\frac{11}{4}|\alpha_i\rangle + 2\hat{L}\cdot\hat{S}|\alpha_i\rangle\right],\end{aligned}\quad (10.106)$$

en donde el término que proviene del operador de interacción espín-órbita puede reemplazarse por una operación matricial,

$$\hat{L}\cdot\hat{S}|\alpha_i\rangle = \sum_{j=1}^g |\alpha_j\rangle \langle \alpha_j | \hat{L}\cdot\hat{S} | \alpha_i \rangle = \sum_{j=1}^g \frac{\hbar^2}{2} M_{ji} |\alpha_j\rangle = \sum_{j=1}^g \frac{\hbar^2}{2} M_{ij} |\alpha_j\rangle, \quad (10.107)$$

en donde la matriz  $\tilde{M}$  es simétrica, ecuación (10.98). Por lo tanto,

$$\begin{aligned}\frac{\hat{L}\cdot\hat{S}}{\hbar^2}|\alpha_1\rangle &= \frac{1}{2}|\alpha_1\rangle, & \frac{\hat{L}\cdot\hat{S}}{\hbar^2}|\alpha_2\rangle &= -\frac{1}{2}|\alpha_2\rangle + \frac{1}{2}\sqrt{2}|\alpha_3\rangle, \\ \frac{\hat{L}\cdot\hat{S}}{\hbar^2}|\alpha_3\rangle &= \frac{1}{2}\sqrt{2}|\alpha_2\rangle, & \frac{\hat{L}\cdot\hat{S}}{\hbar^2}|\alpha_4\rangle &= \frac{1}{2}\sqrt{2}|\alpha_5\rangle, \\ \frac{\hat{L}\cdot\hat{S}}{\hbar^2}|\alpha_5\rangle &= -\frac{1}{2}|\alpha_5\rangle + \frac{1}{2}\sqrt{2}|\alpha_4\rangle, & \frac{\hat{L}\cdot\hat{S}}{\hbar^2}|\alpha_6\rangle &= \frac{1}{2}|\alpha_6\rangle.\end{aligned}\quad (10.108)$$

Este resultado se puede representar en la forma

$$\hat{L}\cdot\hat{S} \begin{bmatrix} |\alpha_1\rangle \\ \vdots \\ |\alpha_g\rangle \end{bmatrix} = \frac{\hbar^2}{2} \tilde{M} \begin{bmatrix} |\alpha_1\rangle \\ \vdots \\ |\alpha_g\rangle \end{bmatrix}, \quad \left(\hat{L}\cdot\hat{S}\right)\bar{\alpha} = \frac{1}{2}\hbar^2\tilde{M}\bar{\alpha}, \quad (10.109)$$

en donde  $\bar{\alpha}$  es un vector columna que contiene a los kets degenerados. Usando la misma notación para los otros operadores, se tiene que

$$\left(\hat{L}^2 + \hat{S}^2\right) \begin{bmatrix} |\alpha_1\rangle \\ \vdots \\ |\alpha_g\rangle \end{bmatrix} = \frac{11}{4}\hbar^2 \begin{bmatrix} |\alpha_1\rangle \\ \vdots \\ |\alpha_g\rangle \end{bmatrix}, \quad \left(\hat{L}^2 + \hat{S}^2\right)\bar{\alpha} = \frac{11}{4}\hbar^2\bar{\alpha} = \frac{11}{4}\hbar^2\tilde{I}\bar{\alpha}, \quad (10.110)$$

y

$$\hat{j}^2 \vec{\alpha} = \hbar^2 \left[ \frac{11}{4} \tilde{I} + \tilde{M} \right] \vec{\alpha} = \tilde{j}^2 \vec{\alpha}, \quad \tilde{j}^2 \equiv \left( \frac{11}{4} \tilde{I} + \tilde{M} \right) \hbar^2, \quad (10.111)$$

en donde la matriz del momento angular total resulta ser, para este caso,

$$\tilde{j}^2 = \hbar^2 \begin{bmatrix} \frac{15}{4} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{7}{4} & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & \frac{11}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{11}{4} & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & \frac{7}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{15}{4} \end{bmatrix}. \quad (10.112)$$

Dado que los kets de referencia son una combinación lineal del conjunto degenerado, éstos se pueden escribir en la forma

$$\left| \Phi^{(0)} \right\rangle = \sum_{i=1}^g C_i \left| \alpha_i \right\rangle = \vec{C} \cdot \vec{\alpha}. \quad (10.113)$$

Así,

$$\langle \alpha_k | \hat{j}^2 | \Phi^{(0)} \rangle = \sum_{i=1}^g C_i \langle \alpha_k | \hat{j}^2 | \alpha_i \rangle, \quad (10.114)$$

y como el ket  $\left| \Phi^{(0)} \right\rangle$  debe de ser ket propio de  $\hat{j}^2$ ,

$$\hat{j}^2 \left| \Phi^{(0)} \right\rangle = \hbar^2 j(j+1) \left| \Phi^{(0)} \right\rangle = \hbar^2 j(j+1) \sum_i C_i \left| \alpha_i \right\rangle, \quad (10.115)$$

entonces

$$\tilde{j}^2 \vec{C} = \hbar^2 j(j+1) \vec{C}. \quad (10.116)$$

Sustituyendo la forma explícita de la matriz, se obtiene

$$\frac{\tilde{j}^2}{\hbar^2} \vec{C} = \begin{bmatrix} \frac{15}{4} C_1 \\ \frac{7}{4} C_2 + \sqrt{2} C_3 \\ \sqrt{2} C_2 + \frac{11}{4} C_3 \\ \frac{11}{4} C_4 + \sqrt{2} C_5 \\ \sqrt{2} C_4 + \frac{7}{4} C_5 \\ \frac{15}{4} C_6 \end{bmatrix}. \quad (10.117)$$

Así, para el grupo de estados con  $x = -2$ ,

$$C_1 = 0, \quad C_2 = -\sqrt{2} C_3, \quad C_5 = -\sqrt{2} C_4, \quad C_6 = 0, \quad (10.118)$$

se tiene que

$$\frac{\tilde{j}^2}{\hbar^2} \vec{C} = \begin{bmatrix} 0 \\ \sqrt{2} C_3 \left(1 - \frac{7}{4}\right) \\ C_3 \left(-2 + \frac{11}{4}\right) \\ C_4 \left(\frac{11}{4} - 2\right) \\ C_4 \sqrt{2} \left(1 - \frac{7}{4}\right) \\ 0 \end{bmatrix} = \frac{3}{4} \begin{bmatrix} 0 \\ -\sqrt{2} C_3 \\ C_3 \\ C_4 \\ -\sqrt{2} C_4 \\ 0 \end{bmatrix} = \frac{3}{4} \vec{C}, \quad (10.119)$$

entonces  $j(j+1) = \frac{3}{4}$ , y  $j = \frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$ . Por lo tanto, estos estados corresponden con  $j = \frac{1}{2}$  y sólo existen dos estados,  $m_j = \pm \frac{1}{2}$ . Por esto, hay dos grados de libertad.

En el caso del grupo de estados con  $x = 1$ , se tiene que hay cuatro estados con  $j = \frac{3}{2}$ .

Finalmente, es necesario aplicar el operador de la componente  $z$  del momento angular total sobre cada estado de referencia,

$$\begin{aligned} \hat{J}_3 \left| \Phi_m^{(0)} \right\rangle &= \hat{J}_3 \sum_{k=1}^g C_k \left| \alpha_k \right\rangle = \sum_{k=1}^g C_k \hat{J}_3 \left| \alpha_k \right\rangle \\ &= \sum_{k=1}^g C_k \left( \hat{L}_3 + \hat{S}_3 \right) \left| \alpha_k \right\rangle = \hbar \sum_{k=1}^g C_k \left( m_k + m_{s,k} \right) \left| \alpha_k \right\rangle. \\ &= \hbar m_j \left| \Phi_m^{(0)} \right\rangle = \hbar m_j \sum_{k=1}^g C_k \left| \alpha_k \right\rangle \end{aligned} \quad (10.120)$$

Proyectando, se obtiene una ecuación escalar,

$$\begin{aligned} \langle \alpha_i | \frac{\hat{J}_3}{\hbar} | \Phi_m^{(0)} \rangle &= \sum_k C_k (m_k + m_{s,k}) \delta_{ki} = C_i (m_i + m_{s,i}), \\ &= m_j \sum_k C_k \delta_{ki} = m_j C_i, \end{aligned} \quad (10.121)$$

y reorganizando esta ecuación, se tiene

$$C_i (m_i + m_{s,i} - m_j) = 0. \quad (10.122)$$

Así, para cada uno de los coeficientes se tiene que

$$\begin{aligned} C_1 (m_1 + m_{s,1} - m_j) &= C_1 \left( \frac{3}{2} - m_j \right) = 0, & C_2 \left( \frac{1}{2} - m_j \right) &= 0, \\ C_3 \left( \frac{1}{2} - m_j \right) &= 0, & C_4 \left( -\frac{1}{2} - m_j \right) &= 0, \\ C_5 \left( -\frac{1}{2} - m_j \right) &= 0, & C_6 \left( -\frac{3}{2} - m_j \right) &= 0. \end{aligned} \quad (10.123)$$

Cuando  $x = -2$ ,  $C_3$  y  $C_4$  están aún sin determinar. Al tomar

$$C_1 = 0, \quad C_2 = -\sqrt{2}C_3, \quad C_5 = -\sqrt{2}C_4, \quad C_6 = 0, \quad (10.124)$$

sólo quedan dos posibilidades,

$$C_3 \left( \frac{1}{2} - m_j \right) = 0, \quad C_4 \left( -\frac{1}{2} - m_j \right) = 0. \quad (10.125)$$

(a) Si  $C_3 \neq 0$ , entonces  $m_j = \frac{1}{2}$ , y  $C_4 = 0$ . Por lo tanto,

$$\vec{C} = \begin{bmatrix} 0 \\ -\sqrt{2}C_3 \\ C_3 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = C_3 \begin{bmatrix} 0 \\ -\sqrt{2} \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \left( j = \frac{1}{2}, m_j = \frac{1}{2} \right) \quad (10.126)$$

De la condición de normalización,  $C_3 = \sqrt{\frac{1}{3}}$ , así, el estado con  $j = \frac{1}{2}$  y  $m_j = \frac{1}{2}$  resulta ser

$$\left| \Phi_1^{(0)} \right\rangle = \frac{|np_0\alpha\rangle - \sqrt{2}|np_1\beta\rangle}{\sqrt{3}} = \left| \Phi_{1/2,1/2}^{(0)} \right\rangle. \quad (10.127)$$

(b) Si  $C_4 \neq 0$ , entonces  $m_j = -\frac{1}{2}$ , y  $C_3 = 0$ . Por lo tanto,

$$\bar{C} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ C_4 \\ -\sqrt{2}C_4 \\ 0 \end{bmatrix} = C_4 \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ -\sqrt{2} \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \left( j = \frac{1}{2}, m_j = -\frac{1}{2} \right) \quad (10.128)$$

con  $C_4 = \sqrt{\frac{1}{3}}$  y

$$\left| \Phi_2^{(0)} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( |np_0\beta\rangle - \sqrt{2}|np_{-1}\alpha\rangle \right) = \left| \Phi_{1/2,-1/2}^{(0)} \right\rangle. \quad (10.129)$$

Cuando  $x = 1$ , se tiene los estados siguientes,

$$\begin{aligned} \left| \Phi_3^{(0)} \right\rangle &= |np_1\alpha\rangle = \left| \Phi_{3/2,3/2}^{(0)} \right\rangle, \\ \left| \Phi_4^{(0)} \right\rangle &= \frac{|np_1\beta\rangle + \sqrt{2}|np_0\alpha\rangle}{\sqrt{3}} = \left| \Phi_{3/2,1/2}^{(0)} \right\rangle, \\ \left| \Phi_5^{(0)} \right\rangle &= \frac{\sqrt{2}|np_0\beta\rangle + |np_{-1}\alpha\rangle}{\sqrt{3}} = \left| \Phi_{3/2,-1/2}^{(0)} \right\rangle, \\ \left| \Phi_6^{(0)} \right\rangle &= |np_{-1}\beta\rangle = \left| \Phi_{3/2,-3/2}^{(0)} \right\rangle. \end{aligned} \quad (10.130)$$

Para estos estados, el efecto de la interacción espín-órbita se calcula fácilmente,

$$\begin{aligned} \frac{\hat{L} \cdot \hat{S}}{\hbar^2} \left| \Phi_{j,m_j}^{(0)} \right\rangle &= \frac{\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2}{2\hbar^2} \left| \Phi_{j,m_j}^{(0)} \right\rangle = \frac{j(j+1) - 2 - \frac{3}{4}}{2} \left| \Phi_{j,m_j}^{(0)} \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} \left( j(j+1) - \frac{11}{4} \right) \left| \Phi_{j,m_j}^{(0)} \right\rangle \end{aligned} \quad (10.131)$$

Así, para  $j = \frac{1}{2}$  se obtiene un valor de  $-\hbar^2$ , mientras que para  $j = \frac{3}{2}$  resulta ser  $\frac{1}{2}\hbar^2$ .

#### 10.4. La teoría de perturbaciones dependiente del tiempo

Para describir el comportamiento de los sistemas microscópicos que evolucionan en el tiempo es necesario resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo,

$$\hat{H}_0 \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t}. \quad (10.132)$$

Cuando el hamiltoniano  $\hat{H}_0$  no depende del tiempo, esta ecuación es separable y la función de onda puede escribirse en la forma

$$\Psi(\vec{r}, t) = f(t)u(\vec{r}), \quad (10.133)$$

por lo tanto, la solución general toma la forma

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n a_n u_n(\vec{r}) e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (10.134)$$

en donde los coeficientes  $a_n$  deben satisfacer la condición

$$\sum_n |a_n|^2 = 1, \quad (10.135)$$

para mantener a la solución normalizada.

Si se coloca al sistema anterior en presencia de un campo de fuerza dependiente del tiempo, esta nueva situación queda descrita por el hamiltoniano  $\hat{H}_0 + \hat{H}'(t)$ . Para este caso, la función de onda es solución de la ecuación de Schrödinger asociada con el hamiltoniano nuevo,

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}')\Phi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Phi(\vec{r}, t)}{\partial t}. \quad (10.136)$$

Esta ecuación ya no es separable, sin embargo la solución puede escribirse en la forma

$$\Phi(\vec{r}, t) = \sum_n a_n(t) u_n(\vec{r}) e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (10.137)$$

en donde las funciones  $a_n(t)$  están determinadas por la ecuación de Schrödinger. Así, se tiene que

$$\sum_n \hat{H}' \left[ u_n(\vec{r}) a_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} \right] = i\hbar \sum_n u_n(\vec{r}) \frac{da_n}{dt} e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (10.138)$$

La proyección sobre el bra  $\langle u_k |$  permite obtener un sistema de ecuaciones diferenciales para la funciones  $a_k$ ,

$$\frac{da_k}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_n \langle u_k | \hat{H}' | u_n \rangle a_n(t) e^{i(E_k - E_n)t/\hbar}. \quad (10.139)$$

#### 10.4.1. El tratamiento perturbativo

Para incluir al hamiltoniano  $\hat{H}'$  como una perturbación es conveniente introducir un parámetro de acoplamiento,  $\lambda$ , en el hamiltoniano auxiliar,

$$\hat{H}_\lambda \equiv \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'. \quad (10.140)$$

Las soluciones del hamiltoniano auxiliar dependen del parámetro de acoplamiento, por lo tanto, las funciones  $a_n(t)$  se pueden desarrollar en series de Taylor con respecto a  $\lambda$ ,

$$a_n = a_n^{(0)} + \lambda a_n^{(1)} + \dots = \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j a_n^{(j)}. \quad (10.141)$$

Sustituyendo en la ecuación (10.139), se tiene que

$$\begin{aligned} \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j \frac{da_k^{(j)}}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} \sum_n \lambda \langle u_k | \hat{H}' | u_n \rangle e^{i(E_k - E_n)t/\hbar} \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j a_n^{(j)}(t) \\ &= -\frac{i}{\hbar} \sum_{l=1}^{\infty} \lambda^l \sum_n \langle u_k | \hat{H}' | u_n \rangle a_n^{(l-1)}(t) e^{i(E_k - E_n)t/\hbar}. \end{aligned} \quad (10.142)$$

Al igualar los polinomios en  $\lambda$ , se obtienen las siguientes ecuaciones,

$$\frac{da_k^{(0)}}{dt} = 0, \quad \frac{da_k^{(j)}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_n \langle u_k | \hat{H}' | u_n \rangle a_n^{(j-1)}(t) e^{i(E_k - E_n)t/\hbar}, \quad j > 0. \quad (10.143)$$

De la primera ecuación se observa que, a orden cero, las funciones  $a_k^{(0)}$  son constantes,

$$a_k^{(0)} = A_k = \text{const.} \quad (10.144)$$

Por ejemplo, si en  $t = 0$ , el sistema se encuentra en el estado no perturbado  $|u_m\rangle$ , entonces  $a_m(0) = 1$  y  $a_k(0) = 0$ . Adicionalmente, todas las constantes  $A_k$  son cero, excepto por  $A_m$ , que es igual a uno; y  $a_k^{(j)}(0) = 0$ , para  $j > 0$ . Esto es,  $a_k^{(0)} = A_k = \delta_{km}$ , y a primer orden,

$$\begin{aligned} \frac{da_k^{(1)}}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} \sum_n \langle u_k | \hat{H}' | u_n \rangle a_n^{(0)}(t) e^{i(E_k - E_n)t/\hbar} = -\frac{i}{\hbar} \sum_n \delta_{nm} \langle u_k | \hat{H}' | u_n \rangle e^{i(E_k - E_n)t/\hbar} \\ &= -\frac{i}{\hbar} \langle u_k | \hat{H}' | u_m \rangle e^{i(E_k - E_m)t/\hbar} \end{aligned} \quad (10.145)$$

Con este nivel de aproximación,  $|a_k^{(1)}(t)|^2$  representa la probabilidad de transición del estado  $|m\rangle$  al estado  $|k\rangle$ , al tiempo  $t$ .

#### 10.4.2. Ejemplo. La perturbación armónica

Una perturbación armónica está representada por un operador hermitiano de la forma

$$\hat{H}'(t) = \hat{h}' e^{-i\omega t} + \hat{h}'^+ e^{i\omega t}, \quad (10.146)$$

en donde  $\hat{h}'$  no depende del tiempo y  $\omega > 0$ . Para este caso, la ecuación (10.145) queda como

$$\frac{da_k^{(1)}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \left[ e^{i(\omega_{km} - \omega)t} h'_{km} + e^{i(\omega_{km} + \omega)t} h'^*_{mk} \right], \quad (10.147)$$

con  $h'_{km} \equiv \langle k | \hat{h}' | m \rangle$  y  $\hbar\omega_{km} \equiv E_k - E_m$ . Integrando, se tiene que

$$a_k^{(1)}(t) = -\frac{1}{\hbar} \left[ h'_{km} \frac{e^{i(\omega_{km} - \omega)t} - 1}{\omega_{km} - \omega} + h'^*_{mk} \frac{e^{i(\omega_{km} + \omega)t} - 1}{\omega_{km} + \omega} \right]. \quad (10.148)$$

Para  $\omega \approx \omega_{km}$ , con  $\omega_{km} > 0$  (absorción de radiación), el primer sumando toma el valor más grande y

$$\left| a_k^{(1)} \right|^2 \approx \frac{|h'_{km}|^2 \left| e^{i(\omega_{km} - \omega)} - 1 \right|^2}{\hbar^2 (\omega_{km} - \omega)^2} = \frac{4|h'_{km}|^2 \sin^2\left(\frac{1}{2}(\omega_{km} - \omega)t\right)}{\hbar^2 (\omega_{km} - \omega)^2}, \quad (\omega \approx \omega_{km}). \quad (10.149)$$

La probabilidad de transición se muestra en la Figura 10.3. En forma similar, para  $\omega \approx -\omega_{km}$ , con  $\omega_{km} < 0$  (emisión inducida de radiación), se tiene que

$$\left| a_k^{(1)} \right|^2 \approx \frac{|h'_{km}|^2 \left| e^{i(\omega_{km} + \omega)} - 1 \right|^2}{\hbar^2 (\omega_{km} + \omega)^2} = \frac{4|h'_{km}|^2 \sin^2\left(\frac{1}{2}(\omega_{km} + \omega)t\right)}{\hbar^2 (\omega_{km} + \omega)^2}, \quad (\omega \approx -\omega_{km}). \quad (10.150)$$

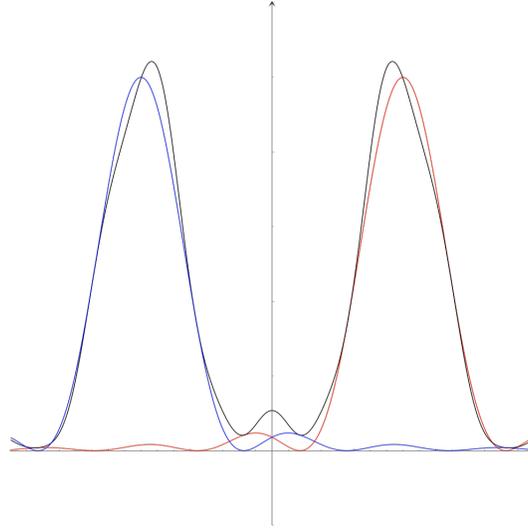


Figura 10.3. La probabilidad de transición del estado  $m$  al  $k$ , en función de la frecuencia. La línea negra representa las ecuación (10.148), mientras que la roja a la (10.149) y la azul a la (10.150).

Cuando existe un grupo de estados cercanos al estado  $|k\rangle$ , para el caso con  $E_k > E_m$ , se tiene que la probabilidad de transición, ecuación (10.147), toma la forma

$$\left| a_k^{(1)} \right|^2 \approx \frac{4}{\hbar^2} \int |h'_{km}|^2 \sin^2\left(\frac{\omega_{km} - \omega}{2}t\right) \frac{\rho_\omega(\omega_{km})}{(\omega_{km} - \omega)^2} d\omega_{km}, \quad (10.151)$$

en donde  $\rho_\omega(\omega_{km})$  es la densidad estados alrededor de  $\omega_{km}$ . Es importante comentar que el integrando toma valores más grandes para  $\omega \approx \omega_{km}$ , como se muestra en la Figura 10.1.

### 10.4.3. La absorción de radiación electromagnética

La energía potencial debida a la interacción con una onda de amplitud  $A$ , que viaja en la dirección del eje  $Z$ , está dada por

$$\hat{H}' = eAz \cos \omega t = \frac{1}{2} eAz (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}). \quad (10.152)$$

Utilizando la teoría de perturbaciones a primer orden, se tiene que la probabilidad de transición del estado  $|m\rangle$  al estado  $|k\rangle$ , ecuación (10.149), toma la forma

$$|a_k^{(1)}|^2 \approx \frac{4 |\langle k | \hat{H}' | m \rangle|^2 \sin^2 \left( \frac{1}{2} (\omega_{km} - \omega) t \right)}{\hbar^2 (\omega_{km} - \omega)^2}, \quad (10.153)$$

en donde

$$\hat{H}' = \frac{1}{2} eAz. \quad (10.154)$$

Es decir,

$$|a_k^{(1)}|^2 \approx \left| \frac{eBz_{km}}{\hbar} \right|^2 \frac{\sin^2 \left( \frac{1}{2} (\omega_{km} - \omega) t \right)}{(\omega_{km} - \omega)^2}. \quad (10.155)$$

Así, es necesario que la integral  $z_{km} \equiv \langle k | \hat{z} | m \rangle$  sea distinta de cero para que la transición sea permitida.

Cuando la onda viaja en la dirección del vector unitario  $\vec{k}$ , el hamiltoniano de interacción toma la forma

$$\hat{H}' = eA(\vec{k} \cdot \vec{r}) \cos \omega t, \quad (10.156)$$

por lo que aparecen todas las componentes del vector  $\vec{r}$ .

### 10.4.4. El sistema con un potencial central

Para un potencial central, los estados están caracterizados por tres números cuánticos,

$$|nlm\rangle = R_{nl}(r) Y_{lm}(\Omega), \quad (10.157)$$

en donde la parte angular corresponde a las funciones propias de los operadores de momento angular orbital. En este caso, es necesario calcular los elementos de matriz del operador  $\hat{z}$ ,

$$\langle n'l'm' | \hat{z} | nlm \rangle = \langle n'l'm' | r \cos \theta | nlm \rangle = \langle R_{n'l'} | r | R_{lm} \rangle \langle l'm' | \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{10} | lm \rangle. \quad (10.158)$$

La integral angular se puede evaluar usando la identidad

$$\sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{10} Y_{lm} = \sqrt{\frac{(l+1+m)(l+1-m)}{(2l+1)(2l+3)}} Y_{l+1,m} + \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l-1)(2l+1)}} Y_{l-1,m}. \quad (10.159)$$

Entonces, el elemento de matriz es distinto de cero cuando  $m = m'$  y  $l' = l \pm 1$ .

Se denomina regla de selección a la relación que hay entre los números cuánticos de los estados involucrados en una transición electrónica que está permitida. Por lo tanto, para la interacción entre una onda que viaja en la dirección del eje  $z$  y un sistema monoeléctrico con un potencial central se tiene la siguiente regla de selección,

$$\Delta m = 0, \quad \Delta l = \pm 1. \quad (10.160)$$

Cuando la onda viaja en una dirección arbitraria, la regla de selección toma la forma

$$\Delta m = 0, \pm 1, \quad \Delta l = \pm 1. \quad (10.161)$$