

Mecánica Cuántica II,

Segundo Cuatrimestre 2014; Resumen del contenido de las clases
G.A. Raggio

1. 12/08

Comentarios sobre la organización.

Efecto Zeeman y “anomalías”: Hamiltoniano de un átomo en un campo magnético constante; predicciones espectrales basadas en el término paramagnético despreciando el término diamagnético; número impar de líneas equidistantes con distancia proporcional a la magnitud del campo; discrepancias con las observaciones del efecto Zeeman anómalo. La hipótesis del spin del electrón (Compton, Pauli, Goudsmit & Uhlenbeck) y la conexión con un momento magnético intrínseco que no tiene análogo/correlato clásico.

Representación unitaria de rotaciones en el espacio de Hilbert de dimensión 2: generadores y relaciones de conmutación; determinación de los generadores $\mathbf{X} = (X_1, X_2, X_3)$; hay un unitario U de modo que $U^* X_j U = \sigma_j/2$ donde σ son las matrices de Pauli; el momento magnético intrínseco debe transformarse bajo rotaciones como un vector en \mathbb{R}^3 .

2. 14/08

El spin de magnitud $1/2$: redefinición de los generadores, $\mathbf{S} := \hbar \mathbf{X}$ es el spin y tiene la magnitud de un momento magnético (la misma de \hbar). El momento magnético $\boldsymbol{\mu}$ debe ser proporcional al spin \mathbf{S} ; razón giromagnética; valor de g . Irreducibilidad de \mathbf{S} .

El spin de magnitud arbitraria s ($s \in \{0, 1/2, 1, 3/2, \dots\}$) como generador de una representación **irreducible** del grupo de “rotaciones” ($SU(2)$); está caracterizado unívocamente hasta transformación unitaria por la dimensión $2s + 1$ del espacio de Hilbert subyacente.

Peculiaridades del caso $s = 1/2$: relaciones para las matrices de Pauli $\sigma_1 \sigma_2 = i \sigma_3$ y p.c.i.; $\{\mathbf{1}, S_1, S_2, S_3\}$ es base del espacio de operadores lineales del espacio de Hilbert bidimensional que es isomorfo a las matrices 2×2 con entradas complejas ($\mathbb{M}(\mathbb{C}, 2)$); el producto escalar $\langle A, B \rangle := \text{tr}(A^* B)$ en $\mathbb{M}(\mathbb{C}, 2)$ y ortogonalidad del sistema $\{\mathbf{1}, S_1, S_2, S_3\}$.

Spinors como “estados” de una partícula cuántica con spin $1/2$:

$$L^2(\pm; L^2(\mathbb{R}^3)) \cong L^2(\mathbb{R}^3) \oplus L^2(\mathbb{R}^3),$$

donde $L^2(\pm; L^2(\mathbb{R}^3))$ es el espacio (de Hilbert) de funciones f de una variable dicotómica que adopta los valores \pm (o blanco/negro) en el espacio de Hilbert $L^2(\mathbb{R}^3)$; i.e., $f(\pm) \in L^2(\mathbb{R}^3)$; y esto munido del producto escalar:

$$\begin{aligned} \langle f, g \rangle &:= \langle f(+), g(+) \rangle_{L^2(\mathbb{R}^3)} + \langle f(-), g(-) \rangle_{L^2(\mathbb{R}^3)} \\ &= \int_{\mathbb{R}^3} \left(\overline{f(+)(\mathbf{r})} g(+)(\mathbf{r}) + \overline{f(-)(\mathbf{r})} g(-)(\mathbf{r}) \right) d^3 \mathbf{r}. \end{aligned}$$

Acción de los operadores, e.g:

$$\hat{r} \begin{pmatrix} \psi \\ \phi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{r}\psi \\ \hat{r}\phi \end{pmatrix}, \quad S_2 \begin{pmatrix} \psi \\ \phi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -i\phi \\ i\psi \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \begin{pmatrix} \psi \\ \phi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_- \phi + L_3 \psi \\ L_+ \psi - L_3 \phi \end{pmatrix}, \quad \text{etc.}$$

- Momento angular total $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ de una partícula con spin \mathbf{S} (actuando sobre

$$L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^{2s+1} \cong \underbrace{L^2(\mathbb{R}^3) \oplus L^2(\mathbb{R}^3) \oplus \dots \oplus L^2(\mathbb{R}^3)}_{2s+1 \text{ sumandos}}.$$

Definición y discusión pendiente: ¿Que es \otimes ? ¿Cuál es “La ley de composición de sistemas cuánticos” (hasta ahora tácita)? El aspecto más revolucionario de la teoría cuántica.

Problema a resolver: Problema de autovalores para \mathbf{J} .

Razón giromagnética del electrón y efecto Zeeman ($H = H_o - \mu_B \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{L}} - 2\mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}$) o ¿porque puede haber un número par de líneas y porque no son equidistantes (a $|\mathbf{H}|$ fijo)?

- Sistema de dos electrones (e.g. helio).

$$\begin{aligned} L^2(\pm; L^2(\mathbb{R}^3)) \otimes L^2(\pm; L^2(\mathbb{R}^3)) &\cong L^2(\{++, +-, -+, --\}; L^2(\mathbb{R}^3)) \\ &\cong L^2(\mathbb{R}^3) \oplus L^2(\mathbb{R}^3) \oplus L^2(\mathbb{R}^3) \oplus L^2(\mathbb{R}^3). \end{aligned}$$

Definición y discusión pendiente: la misma de antes.

El spin total es $\mathbf{S} = \mathbf{S}^{(1)} + \mathbf{S}^{(2)}$.

Problema a resolver: Problema de autovalores para \mathbf{S} .

3. 19/08

Partículas cargadas en campos electromagnéticos: recapitulación del electromagnetismo y su formulación Hamiltoniana via potenciales (ϕ, \mathbf{A}) ; el problema de las transformaciones de calibre (“gauge”); magnitudes clásicas invariantes. Cuantización a partir de un par (ϕ, \mathbf{A}) ; implementación unitaria de las transformaciones de calibre, i.e., $U_\chi = \exp\{iq\chi/\hbar\}$ donde χ es la función de cambio de calibre, y transformación de los operadores básicos; caso de transformaciones de calibre independientes del tiempo.

Ejemplo: El Hamiltoniano para una partícula cargada en un campo magnético constante: formulación cuántica a partir del par $(0, \mathbf{A} = (0, Bx, 0))$; análisis del Hamiltoniano y determinación del espectro (“niveles” de Landau).

4. 21/08 (SÓLO UNA HORA DE CLASE)

Incorporación del Spin al Hamiltoniano de una partícula de spin de magnitud $1/2$ en un campo electromagnético: acoplamiento mínimo (un truco infame) y Hamiltoniano de Pauli; Hamiltoniano (“fenomenológico” y ad-hoc) para un spin arbitrario y para muchas partículas; el caso de campos estáticos. Presentación (i.e., “Estructura”) del espacio de Hilbert para muchas partículas de spins arbitrarios.

5. 26/08 (TRES HORAS DE CLASE)

Efecto Aharonov-Bohm: discusión bastante detallada.

Repaso de propiedades generales de un momento angular; o sea un trio $\mathbf{J} = (J_1, J_2, J_3)$ de operadores autoadjuntos J_j que actúan sobre un espacio de Hilbert \mathfrak{H} satisfaciendo las relaciones de conmutación $[J_1, J_2] = i\hbar J_3$ y p.c.i. (permutaciones cíclicas de los índices): propiedades espectrales y base ortonormal estandar (hasta multiplicación por una constante de módulo 1); conexión con las representaciones unitarias proyectivas de $SO(3)$; irreducibilidad de un momento angular; descomposición de un momento angular arbitrario en suma directa de momentos angulares irreducibles; los momentos angulares irreducibles son los ya “construidos” como spins de magnitud j , $j \in \frac{1}{2}\mathbb{N}$.

Planteo del problema de la suma de momentos angulares que conmutan entre si; ejemplos.

6. 28/08

Composición de sistemas cuánticos: ley de composición; producto tensorial $\mathfrak{H}_1 \otimes \mathfrak{H}_2$ de espacios de Hilbert $\mathfrak{H}_1, \mathfrak{H}_2$ (versión vía bases ortonormales); reglas básicas:

- 1) (Distributividad) $(\mathfrak{H}_1 \oplus \mathfrak{H}_2) \otimes \mathfrak{H}_3 = (\mathfrak{H}_1 \otimes \mathfrak{H}_3) \oplus (\mathfrak{H}_2 \otimes \mathfrak{H}_3)$;
- 2a) $L^2(X, \mathbf{dx}) \otimes L^2(Y, \mathbf{dy}) = L^2(X \times Y, \mathbf{dx dy})$ (discusión del isomorfismo, comentarios y ejemplos)
- 2b) $L^2(X, \mathbf{dx}) \otimes \mathbb{C}^p = \underbrace{L^2(X, \mathbf{dx}) \oplus L^2(X, \mathbf{dx}) \oplus \dots \oplus L^2(X, \mathbf{dx})}_{n \text{ veces}}$ (ejemplos)
- 2c) $\mathbb{C}^p \otimes \mathbb{C}^q = \mathbb{C}^{pq}$ (construcción explícita del isomorfismo);
- 3) $\dim(\mathfrak{H}_1 \otimes \mathfrak{H}_2) = \dim(\mathfrak{H}_1) \dim(\mathfrak{H}_2)$.

Producto tensorial de operadores; ejemplos y análisis de la representación matricial del operador $A \otimes B$ asociada con 2b) y 2c). Verificación de que el espacio lineal generado por los op. de forma $A \otimes B$ es todos los operadores sobre $\mathfrak{H}_1 \otimes \mathfrak{H}_2$.

7. 02/09

Suma de momentos angulares: suma de dos momentos angulares independientes $\mathbf{J}^{(1)}$ y $\mathbf{J}^{(2)}$ actuando sobre espacios de Hilbert \mathfrak{H}_1 y \mathfrak{H}_2 respectivamente;

momento angular suma $\mathbf{J} = \mathbf{J}^{(1)} \otimes \mathbf{1} + \mathbf{1} \otimes \mathbf{J}^{(2)}$ actuando en $\mathfrak{H}_1 \otimes \mathfrak{H}_2$ y relaciones de conmutación; reducción (vía la descomposición en suma directa de irreducibles y uso de la distributividad del producto tensorial) al caso en que ambos momentos angulares son irreducibles (de magnitud j_1 y j_2 respectivamente); la base ortonormal producto $\{\psi_{j_1, m_1} \otimes \psi_{j_2, m_2} : m_1 \in \mathbb{M}_{j_1}, m_2 \in \mathbb{M}_{j_2}\}$ como autobase de J_3 ; espectro y multiplicidad de J_3 ; diagrama vectorial $\{(m_1, m_2) : m_1 \in \mathbb{M}_{j_1}, m_2 \in \mathbb{M}_{j_2}\}$ y algoritmo de construcción de una base estandar $\{\psi_{j, m} : j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|, m \in \mathbb{M}_j\}$ de autovectores comunes a \mathbf{J}^2 y J_3 ; definición de los coeficientes de Clebsch-Gordan (convención de realidad de ellos); descomposición de \mathbf{J} en irreducibles (Serie de Clebsch-Gordan):

$$\mathbf{J} = \bigoplus_{s=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \mathbf{J}^{(s)} = \bigoplus_{k=0}^{2 \min\{j_1, j_2\}} \mathbf{J}^{(|j_1-j_2|+k)} ;$$

ejemplos.

8. 04/09

Recapitulación y resumen de la clase anterior.

Coefficientes de Clebsch-Gordan y convención de Condon-Shortley.

Momento angular y rotaciones; descomposición en suma directa de irreducibles; ejemplos; base ortonormal común a \mathbf{J}^2 y J_3 y descomposición en suma directa de autoespacios.

Operadores escalares respecto a un momento angular; su estructura matricial respecto de una base de autovectores del par \mathbf{J}^2, J_3 ; ejemplos de operadores escalares no-triviales (caso de 3 spins de magnitud 1/2).

9. 09/09 (TRES HORAS Y ... DE CLASE)

Operadores vectoriales respecto de un momento angular; ejemplos de operadores vectoriales respecto de $\widehat{\mathbf{L}}$; la condición $[\mathbf{V}, \mathbf{J}^2] = \mathbf{0}$ y la concomitante estructura matricial de \mathbf{V} en una base estandar (cálculo explícito de los elementos de matriz de V_3 y $V_+ := V_1 + iV_2$):

$$\langle \psi_{j, m; \mu(j)}, \mathbf{V} \psi_{j', m'; \nu(j')} \rangle = \delta_{j, j'} \alpha(\mathcal{E}_j; \mu(j), \nu(j)) \langle \psi_{j, m; \mu(j)}, \mathbf{J} \psi_{j, m'; \mu(j)} \rangle .$$

Generalización: operadores tensoriales esféricos irreducibles (OTESI) de rango s ($s \in \frac{1}{2}\mathbb{N}$); definiciones de Wigner

$$U_{\alpha} T_m^{(s)} U_{\alpha}^* = \sum_{k \in \mathbb{M}_s} D_{m, k}^{[s]}(\alpha) T_k^{(s)} , \quad m \in \mathbb{M}_s , \quad \forall \alpha \in \mathbb{R}^3 ,$$

y Racah

$$[J_3, T_m^{(s)}] = \hbar m T_m^{(s)} , \quad [J_{\pm}, T_m^{(s)}] = \hbar \sqrt{s(s+1) - m(m \pm 1)} T_{m \pm 1}^{(s)} , \quad m \in \mathbb{M}_s ;$$

el caso $s = 0$ y $s = 1$ correspondiente a operadores escalares y vectoriales; Teorema de Wigner-Eckart (formulación y relevancia solamente).

El operador escalar $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}$ y vectorial $\mathbf{A} \wedge \mathbf{B}$ asociado a dos operadores vectoriales \mathbf{A} y \mathbf{B} respecto del mismo momento angular; dados OTESI $\{P^{(s_1)}\}$ y $\{Q^{(s_2)}\}$ respecto del mismo momento angular de rangos s_1 y s_2 respectivamente,

$$T_m^{(s)} = \sum_{m_1 \in \mathbb{M}_1} \sum_{m_2 \in \mathbb{M}_2} \langle \psi_{s_1, m_1} \otimes \psi_{s_2, m_2}, \psi_{s, m} \rangle P_{m_1}^{(s_1)} Q_{m_2}^{(s_2)}$$

son las componentes de un OTESI de rango s con $|s_1 - s_2| \leq s \leq s_1 + s_2$.

10. 11/09

Práctico y visita al Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear.

11. 16/09

Comentarios sobre op. tensoriales esféricos irreducibles:

(1) La fórmula para los elementos de matriz –en la base standard– de un operador vectorial \mathbf{V} que conmuta con \mathbf{J}^2

$$\langle \psi_{j, m; \mu(j)}, \mathbf{V} \psi_{j', m'; \nu(j')} \rangle = \delta_{j, j'} \alpha(\mathcal{E}_j; \mu(j), \nu(j)) \langle \psi_{j, m}, \mathbf{J}^{[j]} \psi_{j, m'} \rangle ;$$

o sea: *Todo operador vectorial que conmuta con \mathbf{J}^2 es proporcional a un momento angular irreducible $\mathbf{J}^{[j]}$ de magnitud j en cada sub-bloque $(\mu(j), \nu(j))$ del autoespacio \mathcal{E}_j de \mathbf{J}^2 .* Ejemplo: todos los operadores vectoriales respecto de

$$\mathbf{J} = \mathbf{S}^{[1/2]} \oplus \mathbf{S}^{[1/2]} .$$

(2) Con las hipótesis y notación de (1), se tiene

$$hj(j+1) \alpha(\mathcal{E}_j; \mu(j), \nu(j)) = \psi_{j, m; \mu(j)}, \mathbf{J} \cdot \mathbf{V} \psi_{j, m; \nu(j)} .$$

(3) Recapitulación: Si \mathbf{A} y \mathbf{B} son vectoriales respecto de \mathbf{J} entonces $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}$ es escalar y $\mathbf{A} \wedge \mathbf{B}$ es vectorial respecto de \mathbf{J} .

Si $A_m^{(1)}$ y $B_m^{(1)}$ denota la m -ésima ($m \in \mathbb{M}_1$) componente esférica de \mathbf{A} respectivamente \mathbf{B} entonces

$$T_k^{(2)} := \sum_{m, \ell \in \mathbb{M}_1} \langle \psi_{1, m} \otimes \psi_{1, \ell}, \psi_{2, k} \rangle A_m^{(1)} B_\ell^{(1)} , \quad k \in \mathbb{M}_2 ,$$

son las componentes de un OTESI de grado 2. Expresiones explícitas en términos de $A_j B_k$ (i.e., componentes cartesianas).

Los 9 operadores $A_j B_k$ con $j, k \in \{1, 2, 3\}$ se pueden combinar linealmente para formar los 9 operadores: $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}$; $(\mathbf{A} \wedge \mathbf{B})_j$, $j = 1, 2, 3$; y $T_k^{(2)}$, $k = \pm 2, \pm 1, 0$.

(4) Ejemplo de operadores vectoriales que no conmutan con \mathbf{J}^2 .

12. 18/09

Primer parcial

13. 02/10

Partículas idénticas: La discusión de partículas idénticas en mecánica clásica y cuántica. Diferencias y necesidad de modificar la noción de estado para partículas idénticas.

El grupo de permutaciones \mathcal{S}_N de N objetos y sus propiedades más básicas: permutaciones y transposiciones; no conmutatividad; representaciones de permutaciones como producto de transposiciones y paridad sgn de una permutación; $sgn(\sigma\tau) = sgn(\sigma)sgn(\tau)$.

Representación unitaria de \mathcal{S}_N en el espacio de Hilbert

$$\mathfrak{H}_N := \underbrace{\mathfrak{H} \otimes \mathfrak{H} \otimes \cdots \otimes \mathfrak{H}}_{N \text{ factores}},$$

producto tensorial de N copias del espacio de Hilbert \mathfrak{H} de una partícula:

$$U_\sigma \psi_1 \otimes \psi_2 \otimes \cdots \otimes \psi_N := \psi_{\sigma(1)} \otimes \psi_{\sigma(2)} \otimes \cdots \otimes \psi_{\sigma(N)}$$

y extensión lineal a todo \mathfrak{H}_N . $U_{\sigma\tau} = U_\sigma U_\tau$. Caso general de spins de magnitud s , $\mathfrak{H} = L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^{2s+1} \equiv \bigoplus_{m \in \mathbb{M}_s} L^2(\mathbb{R}^3)$ donde, identificando $f_1 \otimes \cdots \otimes f_N$ con $f_1(\xi_1)f_2(\xi_2) \cdots f_N(\xi_N)$,

$$(U_\sigma f)(\xi_1, \xi_2, \cdots, \xi_N) = f(\xi_{\sigma^{-1}(1)}, \xi_{\sigma^{-1}(2)}, \cdots, \xi_{\sigma^{-1}(N)}) .$$

Pregunta técnica importante: ¿Hay vectores Ψ en \mathfrak{H}_N para los cuales cualquiera sea $\sigma \in \mathcal{S}_N$ se tienen complejos λ_σ de modo que

$$U_\sigma \Psi = \lambda_\sigma \Psi ?$$

Ejemplo: caso $N = 2$, $f^{(s)} = f \pm U_\pi f$. El subespacio de vectores totalmente simétricos (i.e., $\lambda_\sigma \equiv 1$) y el ortoprojector asociado¹

$$S := (N!)^{-1} \sum_{\sigma \in \mathcal{S}_N} U_\sigma .$$

$S = S^* = S^2$ y $U_\sigma S = S U_\sigma = S$. Subespacio totalmente simétrico

$$\mathfrak{H}_N^{(s)} = S \mathfrak{H}_N .$$

Si $\Psi \in \mathfrak{H}_N^{(s)}$ entonces $U_\sigma \Psi = U_\sigma S \Psi = S \Psi = \Psi$.

¹Lema: los mapas $g \mapsto hg$ y $g \mapsto gh$ son biyecciones de \mathcal{G} para todo $h \in \mathcal{G}$. Consecuencia: Si \mathcal{G} es un grupo finito y $g \mapsto U_g$ una representación unitaria entonces $\sum_{g \in \mathcal{G}} U_g$ es invariante ante multiplicación por cada U_g (desde la izq. o derecha).

14. 07/10

Recapitulación (detallado) de la clase anterior.

Fórmula para la dimensión de $\mathfrak{H}_N^{(s)}$:

$$\dim(\mathfrak{H}_N^{(s)}) = \binom{D + N - 1}{N},$$

donde $D = \dim(\mathfrak{H})$.

El operador de antisimetrización

$$A := (N!)^{-1} \sum_{\sigma \in \mathcal{S}_N} \text{sgn}(\sigma) U_\sigma,$$

con $A = A^* = A^2$ y $AU_\sigma = U_\sigma A = \text{sgn}(\sigma)A$; y el subespacio totalmente antisimétrico

$$\mathfrak{H}_N^{(a)} := A\mathfrak{H}_N$$

de dimensión

$$\dim(\mathfrak{H}_N^{(a)}) = \begin{cases} \binom{D}{N}, & \text{si } D \geq N \\ 0, & \text{si } D < N \end{cases}$$

Si $\Psi \in \mathfrak{H}_N^{(a)}$ entonces $U_\sigma \Psi = U_\sigma A\Psi = \text{sgn}(\sigma)A\Psi = \text{sgn}(\sigma)\Psi$.

Se tiene

$$S + A = \frac{2}{N!} \sum_{\{\sigma \in \mathcal{S}_N : \text{sgn}(\sigma)=1\}} U_\sigma$$

y esto es $\mathbf{1}$ si y sólo si $N = 2$. En general

$$\mathfrak{H}_N = \mathfrak{H}_N^{(s)} \oplus \mathfrak{H}_N^{(a)} \oplus \mathfrak{H}_N^{(resto)}$$

y U_σ deja invariante a cada uno de los tres subespacios con

$$U_\sigma = \mathbf{1} \oplus (\text{sgn}(\sigma)\mathbf{1}) \oplus U_\sigma^{(resto)}.$$

Además; respuesta a la pregunta técnica importante: Si $\Psi \in \mathfrak{H}_N$ es tal que cualquiera sea $\sigma \in \mathcal{S}_N$ existe $\lambda_\sigma \in \mathbb{C}$ de modo que $U_\sigma \Psi = \lambda_\sigma \Psi$ entonces $\Psi \in \mathfrak{H}_N^{(s)}$ o sino $\Psi \in \mathfrak{H}_N^{(a)}$. Demostración de esto.

15. 09/10

FALTA

16. 14/10

FALTA

Método de Hartree-Fock.

Para N partículas con Hamiltoniano $H(1, 2, \dots, N)$ (actuando sobre $\mathfrak{H}_N = \mathfrak{H}^{(1)} \otimes \dots \otimes \mathfrak{H}^{(N)}$) se puede preguntar: ¿Cual es el “mejor” estado producto? O sea, buscar el

$$\inf_{\psi_j \in \mathfrak{H}^{(j)}: \|\psi_j\|=1, j=1,2,\dots,N} \langle \psi_1 \otimes \psi_2 \otimes \dots \otimes \psi_N, H(1, 2, \dots, N) \psi_1 \otimes \psi_2 \otimes \dots \otimes \psi_N \rangle_{\mathfrak{H}_N}.$$

En el caso especial de que el Hamiltoniano no tenga interacciones entre las partículas (libres); o sea:

$$H(1, 2, \dots, N) = \sum_{j=1}^N \underbrace{\mathbf{1} \otimes \mathbf{1} \otimes \dots \otimes \mathbf{1}}_{j-1} \otimes h_j \otimes \underbrace{\mathbf{1} \otimes \dots \otimes \mathbf{1}}_{N-j};$$

todos los autovectores son producto. Pero, si las partículas son idénticas ($\mathfrak{H}^{(j)} = \mathfrak{H}$) y, además, fermiones; entonces ningún estado producto es totalmente antisimétrico de modo que hay que replantearse el problema variacional.

Se busca la “mejor” determinante de Slater

$$\inf_{\psi_j \in \mathfrak{H}: \|\psi_j\|=1, j=1,2,\dots,N} \frac{\langle \Psi_{(\psi_1 \otimes \psi_2 \otimes \dots \otimes \psi_N)}^A, H(1, 2, \dots, N) \Psi_{(\psi_1 \otimes \psi_2 \otimes \dots \otimes \psi_N)}^A \rangle_{\mathfrak{H}_N}}{\det(S)}$$

(tener en cuenta que $H(1, 2, \dots, N)$ es invariante ante permutaciones; ejemplo átomo de N electrones en la aproximación del núcleo fijo con interacciones electrostáticas Coulombianas solamente). Recordar la definición de $\Psi_{(\phi_1, \dots, \phi_N)}^A$ y que $\{\phi_1, \dots, \phi_N\} \subset \mathfrak{H}$ es linealmente independiente si y sólo si la matriz de Gram S no es singular o sea $\det(S) \neq 0$. Además:

Lema: Sea $\mathfrak{L} \subset \mathfrak{H}$ un subespacio de dimensión N y sean $\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N\}$ y $\{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N\}$ dos conjuntos linealmente independientes de vectores de \mathfrak{L} ; entonces $\Psi_{(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N)}^A = z \Psi_{(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N)}^A$ con $z \neq 0$.

Dem: el subespacio totalmente antisimétrico de \mathfrak{L} tiene dimensión $\binom{N}{N} = 1$.

Como la determinante de Slater no depende de la elección del conjunto de vectores linealmente independientes sino del subespacio que estos vectores generan, podemos plantear

$$(1) \quad E_{HF} := \inf_{\mathfrak{L} \subset \mathfrak{H}: \dim(\mathfrak{L})=N} \frac{\Psi_{(\psi_1 \otimes \psi_2 \otimes \dots \otimes \psi_N)}^A, H(1, 2, \dots, N) \Psi_{(\psi_1 \otimes \psi_2 \otimes \dots \otimes \psi_N)}^A \rangle_{\mathfrak{H}_N}}{\det(S)},$$

donde $\{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N\}$ es cualquier conjunto de vectores linealmente independientes de \mathfrak{L} . El método de Hartree-Fock obtiene las ec.de Euler-Lagrange para este problema variacional. Analizamos el caso

$$(2) \quad H = H(1, 2, \dots, N) = \sum_{j=1}^N h(j) + \frac{1}{2} \sum_{1 \leq j \neq k \leq N} v(j, k)$$

donde

$$h(j) = \underbrace{\mathbf{1} \otimes \mathbf{1} \otimes \cdots \otimes \mathbf{1}}_{j-1} \otimes h \otimes \underbrace{\mathbf{1} \otimes \cdots \otimes \mathbf{1}}_{N-j}$$

siendo h el Hamiltoniano para una sola partícula ($h : \mathfrak{H} \rightarrow \mathfrak{H}$); y para $j \neq k$ el operador $v(j, k)$ actúa solamente sobre los factores j y k del producto tensorial de modo que

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 \otimes \cdots \otimes \psi_N, v(j, k)(\chi_1 \otimes \cdots \otimes \chi_N) \rangle_{\mathfrak{H}_N} &= \langle \psi_j \otimes \psi_k, v(\chi_j \otimes \chi_k) \rangle_{\mathfrak{H}_2} \\ &\times \left(\prod_{1 \leq \ell \neq k \leq N} \langle \psi_\ell, \chi_\ell \rangle_{\mathfrak{H}} \right), \end{aligned}$$

donde v es un operador (de 2 partículas) de \mathfrak{H}_2 con $U_\pi v U_\pi = v$ ($\pi(1) = 2$, $\pi(2) = 1$).

Ejemplo:

$$\{v(j, k)\Phi\}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) = \frac{\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N)}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|}.$$

El Hamiltoniano H de (2) es entonces invariante ante permutaciones. Las ec. de Euler-Lagrange para el problema (1) son entonces las ec. de Hartree-Fock

$$(3) \quad H_{[\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N]} \phi_j = \epsilon_j \phi_j, \quad j = 1, 2, \dots, N.$$

Esto serían N problemas de autovalores para 1 partícula (en \mathfrak{H}) si no fuera que el “Hamiltoniano” $H_{[\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N]}$ depende de $\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N\}$ de modo que (3) es realmente un complicado problema no-lineal acoplado. Abreviando $\Phi = (\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N)$ se tiene

$$H_{[\Phi]} = h + V_{d, [\Phi]} + V_{ex, [\Phi]}$$

con

$$V_{d, [\Phi]} := \sum_{j=1}^N V_{\{\phi_j | \phi_j\}}, \quad V_{ex, [\Phi]} \psi := - \sum_{j=1}^N V_{\{\phi_j | \psi\}} \phi_j$$

y el operador $V_{\{\alpha, \beta\}}$ actúa en \mathfrak{H} , cualesquiera sean los vectores $\alpha, \beta \in \mathfrak{H}$, de modo que

$$\langle \psi_1, V_{\{\alpha | \beta\}} \psi_2 \rangle_{\mathfrak{H}} = \langle \psi_1 \otimes \alpha, v(\psi_2 \otimes \beta) \rangle_{\mathfrak{H}_2} \stackrel{!}{=} \langle \alpha \otimes \psi_1, v(\beta \otimes \psi_2) \rangle_{\mathfrak{H}_2},$$

para todo $\psi_1, \psi_2 \in \mathfrak{H}$. Ejemplificación de este operador para la interacción electrostática Coulombiana:

$$(V_{\{\alpha | \beta\}} \Psi)(\mathbf{x}) = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{y} \frac{\overline{\alpha(\mathbf{y})} \beta(\mathbf{y})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} \Psi(\mathbf{x});$$

En este ejemplo, el operador de potencial directo $V_{d, [\Phi]}$ es “local” ya que, sólo es preciso conocer el valor de $\Psi(\mathbf{x})$ para calcular cada sumando $(V_{\{\phi_j | \phi_j\}} \Psi)(\mathbf{x})$. Mientras que el operador de potencial de intercambio $V_{ex, [\Phi]}$ es altamente no-local ya que los sumandos son

$$(V_{\{\phi_j | \psi\}} \phi_j)(\mathbf{x}) = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{y} \frac{\overline{\phi_j(\mathbf{y})} \Psi(\mathbf{y})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} \phi_j(\mathbf{x}) = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{y} v_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \Psi(\mathbf{y})$$

un operador integral de núcleo

$$v_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \frac{\overline{\phi_j(\mathbf{y})}\phi_j(\mathbf{x})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|}.$$

¡ Cinco preguntas básicas sobre el método de Hartree-Fock y muy pocas respuestas !

1. ¿ Hay soluciones a las ec. de Hartree-Fock (3)? Respuesta: Si
2. Suponiendo que $[\Phi]$ es solución de (3), ¿como hago para saber si corresponde a un mínimo global de (1) en vez de algún punto crítico irrelevante ? Respuesta: Arregleselas.
3. Si tengo todas las soluciones de (3) ¿ Hay garantía de que una de ellas corresponde a un mínimo global? O sea: ¿se asume el infimo en el problema variacional (1) ? Respuesta (Lieb & Simon): Si cuando $N \leq Z$ (átomos o cationes).
4. ¿Hay alguna garantía de que una solución de (3) que corresponde a un mínimo global de (1) sea tal que todos los orbitales involucrados son de la forma $\phi_j(\mathbf{r}, m_s) = f_j(\mathbf{r})g_j(m_s)$; i.e. sean productos de una función espacial con una función del spin ? Respuesta: no se sabe.
5. ¿Que son esos “autovalores” ϵ_j ? Explicación en el caso de átomos: en los casos amables, son aproximaciones a las energías de ionización. Desarrollo explícito del valor esperado de la energía para una solución de (3):

$$\langle \Psi_{[\Phi]}^A, H \Psi_{[\Phi]}^A \rangle = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N (\langle \phi_j, h \phi_j \rangle + \epsilon_j).$$

Si $[\Phi]$ entrega un mínimo global de (1) y se omite el orbital ϕ_ℓ y se obtiene $[\Phi']$ entonces

$$E_{HF} - E[\Phi'] = \epsilon_\ell$$

donde $E[\Phi']$ es la energía (de Hartree-Fock) para el sistema de $N - 1$ partículas (una menos) obtenido con $\Psi_{[\Phi']}^A$.

18. 20/10

Átomos I. El Hamiltoniano electrostático (coulombiano) básico y la separación del centro de masa. El Hamiltoniano interno H_c (¡término de Hughes-Eckart²!) y sus simetrías, rotación simultánea y permutación.

Caso de un electrón: átomos hidrogenoides. Correcciones ad-hoc: relativista a la energía cinética, de Darwin y acoplamiento spin-órbita.

Propiedades cualitativas del espectro de H_c como operador espacial en $L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \dots \otimes L^2(\mathbb{R}^3)$. Umbral del espectro continuo = energía fundamental del sistema con un electrón menos; espectro discreto debajo del umbral (no vacío)

²Carl Eckart, el mismo de el Teorema de Wigner-Eckart.

para cationes o átomos neutros); simplicidad de la energía fundamental y positividad de una autofunción correspondiente que es (por lo tanto) totalmente simétrica (espacialmente). Consecuencia: en átomos de 3 electrones (Li , Ba^+ , \dots) el estado fundamental espacial totalmente simétrico no conduce al estado fundamental físico (no hay funciones tot. anti-simétricas del spin de 3 spins $1/2$).

Hacia la aproximación de campo central:

$$H_o = \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2}{2\mu} + V_j(r_j),$$

$$H_c = H_o - \sum_{j=1}^N \left(\frac{Ze_o^2}{r_j} + V_j(r_j) \right) + e_o^2 \sum_{1 \leq j < k \leq N} \frac{1}{r_{j,k}} - \frac{1}{M} \sum_{1 \leq j < k \leq N} \mathbf{p}_j \cdot \mathbf{p}_k,$$

$r_j = |\mathbf{r}_j|$, $r_{j,k} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|$; donde el problema H_o es para N partículas desacopladas cada una en un potencial central. Incorporación ad-hoc de la interacción spin-órbita via

$$H_{so} = \sum_{j=1}^N \xi_j(r_j) \mathbf{L}_j \cdot \mathbf{S}_j, \quad \xi_j(r) = \frac{1}{2\mu^2 r} \frac{dV_j}{dr}(r).$$

19. 21/10

Átomos de 2 electrones (He , H^- , \dots): La posibilidad de simetrizar o anti-simetrizar por partes espacial y spin por separado simplifica la discusión. Tratamiento variacional elemental en base al Ansatz $\Psi_{\zeta_1, \zeta_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_{\zeta_1}(\mathbf{r}_1)\phi_{\zeta_2}(\mathbf{r}_2)$, con $\phi_{\zeta}(\mathbf{r}) := \text{const.} e^{-\zeta r/a}$ (ζ parámetro de carga efectiva y a el radio de Bohr del electrón). Cálculo de los elementos de matriz y expresión para el valor esperado de H_c sin sumando de Hughes-Eckart:

$$E(\zeta_1, \zeta_2) = E(\zeta_1) + E(\zeta_2) + \frac{e_o^2}{a} \frac{\zeta_1 \zeta_2 (\zeta_1^2 + 3\zeta_1 \zeta_2 + \zeta_2^2)}{(\zeta_1 + \zeta_2)^2}.$$

De la convexidad estricta de $(\zeta_1, \zeta_2) \mapsto E(\zeta_1, \zeta_2)$ en el primer cuadrante de \mathbb{R}^2 se desprende que el mínimo es único y ya que $E(\zeta_1, \zeta_2) = E(\zeta_2, \zeta_1)$ este mínimo es de la forma (ζ, ζ) . Luego

$$\min_{\zeta_1, \zeta_2 \geq 0} E(\zeta_1, \zeta_2) = E(\zeta_o, \zeta_o) = -\frac{\mu e_o^4}{\hbar^2} (Z - 5/16)^2$$

con $\zeta_o = Z - 5/16$. El umbral del espectro continuo es $E_1(Z) = -\frac{\mu Z^2 e_o^4}{2\hbar^2}$ y se tiene $E(\zeta_o, \zeta_o) < E_1(Z)$ si y sólo si $Z > 5\sqrt{2}/(16(\sqrt{2} - 1)) \approx 1,067$; de modo que el átomo con dos electrones resulta estable respecto del átomo de igual carga nuclear con un electrón menos si $Z \geq 2$. Con esta cota superior variacional no alcanza para garantizar que el anion H^- sea estable.

Presentación del método perturbativo. El tratamiento “perturbativo” más simple es de presuponer que –después de despreciar el sumando de Hughes-Eckart–

la repulsión interelectrónica es una corrección cuantitativamente pequeña a la energía. Esto debe verificarse a posteriori y no será en general correcto.

$$H_c \approx H_o + e_o^2/r_{1,2}, \quad H_o = h(1) + h(2) = h \otimes \mathbf{1} + \mathbf{1} \otimes h$$

con h el Hamiltoniano de un electrón en el campo coulombiano de una carga Ze_o

$$h = \frac{1}{2\mu} \widehat{\mathbf{p}}^2 - Ze_o^2/r.$$

Este operador tiene un espectro discreto conocido $E_n(Z) = -\frac{\mu Z^2 e_o^4}{2\hbar^2 n^2}$, $n = 1, 2, \dots$, de multiplicidad n^2 . Por lo tanto, el Hamiltoniano no perturbado H_o tiene un espectro discreto

$$E_{n_1, n_2} = -\frac{\mu Z^2 e_o^4}{2\hbar^2} \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right), \quad n_1, n_2 \in \{1, 2, \dots\},$$

con multiplicidad $2n_1^2 n_2^2$, si $n_1 \neq n_2$ y n^4 si $n_1 = n_2 = n$. Si incluimos el spin de los dos electrones estas multiplicidades se multiplican por 4 ya que H_o no depende del spin. Para que E_{n_1, n_2} caiga debajo del umbral del espectro continuo de H_c que es $E_1(Z)$, o sea

$$E_{n_1, n_2} < E_1(Z)$$

es necesario (y suficiente) que $n_1 = 1$ o bien $n_2 = 1$. En otras palabras E_{n_1, n_2} cae en el espectro continuo de H_c si $n_1 \geq 2$ y $n_2 \geq 2$. Ya que se trata de 2 partículas idénticas podemos simetrizar o anti-simetrizar por partes. El subespacio totalmente simétrico de los grados de libertad de spin coincide con el triplete de spin de magnitud $s = 1$ o sea el subespacio generado por el sistema ortonormal $\{\chi_k^{[1]} : k = 1, 0, -1\}$; mientras que el subespacio totalmente anti-simétrico coincide con el singlete de spin de magnitud $s = 0$ o sea el subespacio generado por el vector $\chi_0^{[0]}$. Por lo tanto debemos simplemente ver que autovalores E_{n_1, n_2} de H_o admiten autovectores espacialmente totalmente simétricos o anti-simétricos. Para $n_1 = 1$ o bien $n_2 = 1$ (ya que $E_{n_1, n_2} = E_{n_2, n_1}$) obtenemos las siguientes autofunciones espaciales posibles en términos de las autofunciones $\phi_{n, \ell, m}$ ($\ell = 0, 1, \dots, n-1$, $m \in \mathbb{M}_\ell$) del problema de h :

$$\psi_{1,0,0}^{(+)} = \phi_{1,0,0} \otimes \phi_{1,0,0}, \quad E_{1,1};$$

$$\psi_{n, \ell, m}^{(\pm)} = (\phi_{1,0,0} \otimes \phi_{n, \ell, m} \pm \phi_{n, \ell, m} \otimes \phi_{1,0,0})/\sqrt{2}, \quad E_{1,n}, \quad n \geq 2.$$

Luego, las autofunciones totalmente anti-simétricas de H_o con energías debajo del umbral del continuo son

$$\Psi_{1,0,0;0} = \psi_{1,0,0}^{(+)} \otimes \chi_0^{(0)}, \quad \text{para } E_{1,1} \text{ de multiplicidad } 1;$$

y, para $E_{1,n}$ con $n \geq 2$ que tiene multiplicidad $4 \times n^2$ cualquier combinación lineal de

$$\Psi_{n, \ell, m; s} = \begin{cases} \psi_{n, \ell, m}^{(+)} \otimes \chi_0^{[0]}, & \text{para } s = 0 \\ \psi_{n, \ell, m}^{(-)} \otimes \chi_k^{[1]}, & \text{para } s = 1 \text{ con } k = 1, 0, -1 \end{cases}.$$

Las autofunciones totalmente anti-simétricas explicitadas son, además, autofunciones de \mathbf{L}^2 , de L_z , de \mathbf{S}^2 así como de S_z .

Lo que acabamos de hacer explícitamente en el caso de dos electrones puede hacerse también en el caso de $N > 2$ aunque resulta bastante más laborioso ya que no se obtienen todas las autofunciones totalmente anti-simétricas por la vía de simetrizar y anti-simetrizar separadamente los grados de libertad espaciales y los grados de libertad de spin.

Suponga ahora que toma $\{\Phi_j : j = 1, 2, \dots, k\}$ un cierto número finito arbitrario K de autofunciones físicas (o sea totalmente antisimétricas) y linealmente independientes de H_o con $H_o\Phi_j = E_j\Phi_j$, y las usa como funciones de base para el método de Ritz del Hamiltoniano H_c . Como sabemos, los puntos estacionarios del funcional de energía coinciden con los autovalores $\{\epsilon_j : j = 1, 2, \dots, K\}$ (enumerados teniendo en cuenta sus multiplicidades) de la restricción de H_c al subespacio K -dimensional generado por estas autofunciones $\{\Phi_j : j = 1, 2, \dots, K\}$ de H_o . A “primer orden” en la diferencia $H_c - H_o$ esperamos que estos autovalores sean de la forma

$$\epsilon_j \approx E_j + \langle \Phi_j, (H_c - H_o)\Phi_j \rangle$$

y, si la “corrección” a E_j es cuantitativamente pequeña relativa a $|\epsilon_j - E_j|$ estamos, por lo menos, inclinados a aceptar el miembro derecho como aproximación a ϵ_j . Está es, en términos simples, la ideología detrás de los métodos de la(s) teoría(s) de perturbaciones estacionarias: obtener de manera sistemática correcciones a los autovalores (y autofunciones) de Hamiltonianos de la forma $H_o + W$ a partir de la información (completa) de los autovalores y autofunciones de H_o .

Regresando al átomo, es de esperar que nuestra elección ingenua de H_o como lo que queda omitiendo la repulsión interelectrónica, no es la mejor elección ya que la “corrección” $\langle \Phi_j, (H_c - H_o)\Phi_j \rangle$ no será generalmente relativamente chica. La llamada aproximación del campo central introducida en la clase pasada mitiga esta deficiencia. Tomamos

$$H_o = \sum_{j=1}^N \left(\frac{1}{2\mu} \hat{\mathbf{p}}_j^2 + V(r_j) \right)$$

donde el potencial central efectivo V es a elegir de modo de capturar cuantitativamente de la mejor manera posible los efectos de la presencia de otros $N - 1$ electrones. En otras palabras V deberá ser tal que

$$H_c - H_o = - \sum_{j=1}^N \left(\frac{Ze_o^2}{r_j} + V(r_j) \right) + e_o^2 \sum_{1 \leq j < k \leq N} \frac{1}{r_{j,k}} - \frac{1}{M} \sum_{1 \leq j < k \leq N} \mathbf{p}_j \cdot \mathbf{p}_k + \text{otros términos relevantes para la energía del sistema}$$

resulte ser una “corrección” chica a H_o .

20. 23/10

Teoría de Thomas y Fermi para el potencial efectivo: El planteo de la teoría de Thomas y Fermi parte de la electrostática con una densidad de carga $e_o(Z\delta(\mathbf{r} -$

$\rho(r)$) donde ρ es la densidad de posición para los electrones –que se supone esféricamente simétrica– normalizada por

$$N = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} \rho(r) = 4\pi \int_0^\infty r^2 \rho(r) dr .$$

El potencial electrostático ϕ correspondiente satisface la ec. de Poisson y como $V = -e_o\phi$ se obtiene una ec. de Poisson para el potencial (efectivo) central V

$$(\Delta V)(\mathbf{r}) = 4\pi e_o^2 (Z\delta(\mathbf{r}) - \rho(r)) .$$

El problema es que no se conoce ρ . Se recurre a la mecánica estadística a los fines de obtener una relación entre el potencial y la densidad que nos permita transformar la ec. de Poisson en una ec. diferencial para V .

Se considera un “gas ideal” de electrones libres (no-interactuantes) en una caja finita de volumen v y “densidad” $\rho_o = N/v$. El Hamiltoniano de este sistema es

$$H = \sum_{j=1}^n \frac{\widehat{\mathbf{p}}_j^2}{2m}$$

donde el operador momento se define con condiciones de contorno apropiadas en la superficie de la caja³. El espectro del Laplaciano para la caja con condiciones de contorno que garanticen que sea autoadjunto será puramente discreto con autovalores $\{E_n : n = 1, 2, \dots\}$ enumerados teniendo en cuenta la multiplicidad y de menor a mayor. Sea $\{\phi_n : n = 1, 2, \dots\}$ una base ortonormal de autovectores con $\Delta\phi_n = (2m/\hbar^2)E_n\phi_n$. Entonces la determinante de Slater $\Psi_{[\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N]}^A$ con ($S_z\chi_\pm = \pm(\hbar/2)\chi_\pm$ o sea $\chi_\pm = \psi_{1/2, \pm 1/2}$ en nuestra notación usual)

$$\psi_1 = \phi_1 \otimes \chi_+ , \quad \psi_2 = \phi_1 \otimes \chi_- , \quad \psi_3 = \phi_2 \otimes \chi_+ , \quad \psi_4 = \phi_2 \otimes \chi_- , \quad \dots$$

será el estado fundamental del sistema⁴. Habrá entonces una energía cinética maximal correspondiendo a la energía cinética $E_{[[N/2]]}$ del último orbital que aparece⁵. El momento de Fermi p_F es aquel que satisface $E_{[[N/2]]} = p_F^2/(2m)$. La mecánica estadística (cuántica) de este sistema de fermiones libres establece que en el límite “termodinámico” $N \rightarrow \infty$, y $V \rightarrow \infty$ con $\rho_o = const.$, que

$$p_F = \hbar(3\pi^2\rho_o)^{1/3} .$$

La energía (cinética) maximal de cada fermión es entonces

$$\frac{1}{2m}p_F^2 = \frac{(3\pi^2)^{2/3}\hbar^2}{2m} \rho_o^{2/3} .$$

³Piense, por ejemplo, en una caja cúbica de dimensión L con condiciones de Dirichlet.

⁴En el caso N impar, el ultimo “orbital” ocupado es $\phi_{(N+1)/2} \otimes \chi$ donde χ es un spinor arbitrario (y el estado fundamental tiene multiplicidad 2).

⁵ $[[x]] := \min\{k \in \mathbb{N} : k \geq x\}$.

Si se visualiza a los electrones en el átomo como un sistema en equilibrio energético de modo que la energía maximal en cada punto del espacio sea constante (sino el sistema bajaría en energía corriendo los electrones) entonces se tendrá

$$(4) \quad \frac{(3\pi^2)^{2/3}\hbar^2}{2m} (\rho(r))^{2/3} + V(r) = C .$$

Expresando la densidad ρ en términos de V la ec. de Poisson se transforma en una ecuación diferencial ordinaria no-lineal para V . Antes de hacer precisamente esto, conviene recordar que $\Delta r^{-1} = -4\pi\delta(\mathbf{r})$ y hacer el Ansatz

$$V(r) = -Ze_o^2\Phi(r)/r + C ,$$

donde Φ es una función regular en el origen. Esto contempla la carga puntual ubicada en el nucleo, exhibe $V(r) \asymp -Ze_o^2/r$ para $r \rightarrow 0$ y, además, (pre-suponiendo que $\rho(r) \rightarrow 0$ cuando $r \rightarrow \infty$) cumpliría con $\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) = C$. Entonces, de (4),

$$\rho = \left(\frac{2m}{(3\pi^2)^{2/3}\hbar^2} (C - V) \right)^{3/2} = \left(\frac{2Z}{(3\pi^2)^{2/3}a_o} \frac{\Phi}{r} \right)^{3/2} ,$$

donde $a_o = \hbar^2/(me_o^2)$ es el radio de Bohr. Es entonces necesario que $\Phi(r) \geq 0$. Ahora, para $r > 0$, y recordando que para una función puramente radial f se tiene $\Delta f = (rf)''/r$,

$$\begin{aligned} \frac{Ze_o^2}{r}\Phi''(r) &= \frac{Ze_o^2}{r} \frac{d^2}{dr^2} \left(r \frac{\Phi(r)}{r} \right) = Ze_o^2 \left(\Delta \frac{\Phi}{r} \right)(r) \\ &= (\Delta(C - V))(r) = -(\Delta V)(r) = 4\pi e_o^2 \rho(r) ; \end{aligned}$$

o sea:

$$\Phi'' = \frac{4\pi r}{Z} \rho .$$

Entonces la ec. diferencial resulta

$$\Phi'' = \frac{4}{3\pi} \left(\frac{2Z^{1/3}}{a_o} \right)^{3/2} \frac{\Phi^{3/2}}{\sqrt{r}} ;$$

lo que sugiere introducir la variable adimensional

$$x := \alpha 2 \left(\frac{4}{3\pi} \right)^{2/3} Z^{1/3} \frac{r}{a_o} , \quad \alpha = 2 \left(\frac{4}{3\pi} \right)^{2/3} Z^{1/3} ,$$

en términos de la cual la ec. diferencial para Φ como función de $x > 0$, i.e. $\phi(x) := \Phi(a_o x/\alpha)$, es la ec.

$$\sqrt{x} \phi'' = \phi^{3/2} , \quad x > 0 ,$$

independiente de la carga nuclear Z (y de la cantidad de electrones N). Se debe imponer la condición de que $\phi(x) \geq 0$ y además que $\phi(0) = 1$ de modo que se obtenga la atracción electrostática correcta $-Ze_o^2/r$ para $r \rightarrow 0$. De la ec.

diferencial se obtiene inmediatamente que φ es en tal caso convexa. A los fines de discutir la condición de normalización calculamos que para $R > 0$

$$\begin{aligned} 4\pi \int_0^R r^2 \rho(r) dr &= \frac{4}{3\pi} \left(\frac{2Z}{a_o} \right)^{3/2} \int_0^R \sqrt{r} (\Phi(r))^{3/2} dr \\ &= Z \int_0^R r \Phi''(r) dr = Z \int_0^X x \varphi''(x) dx = Z(X\varphi'(x) - \varphi(X) + 1) \end{aligned}$$

donde $X = \alpha R/a_o$.

Por la convexidad se tiene

$$(5) \quad \varphi'(y) \leq \frac{\varphi(x) - \varphi(y)}{x - y} \leq \varphi'(x), \quad 0 \leq y < x.$$

Para determinar la condición de integrabilidad que impone la normalización discutimos tres casos:

- φ es creciente o sea $\varphi'(x) \geq 0$. En este caso la ec. diferencial es válida en toda la semirecta positiva. Tomando $y > 0$ fijo, para cualquier $x > y$ se tiene

$$\begin{aligned} \varphi'(x) - \varphi'(y) &= \int_y^x \varphi''(t) dt = \int_y^x \frac{(\varphi(t))^{3/2}}{\sqrt{t}} dt \\ &\geq (\varphi(y))^{3/2} \int_y^x t^{-1/2} dt = 2(\varphi(y))^{3/2}(\sqrt{x} - \sqrt{y}) \end{aligned}$$

de modo que $\lim_{x \rightarrow \infty} \varphi'(x) = \sup_{x > 0} \varphi'(x) = \infty$. Además, por (5), $\varphi(x) \leq \varphi(y) + \varphi'(x)(x - y)$ de modo que

$$\begin{aligned} 4\pi \int_0^R r^2 \rho(r) dr &= Z(X\varphi'(X) - \varphi(X) + 1) \\ &\geq Z(X\varphi'(X) + 1 - \varphi(y) + (y - X)\varphi'(X)) = 1 - \varphi(y) + y\varphi'(X); \end{aligned}$$

y deducimos que $\lim_{R \rightarrow \infty} \int_0^R r^2 \rho(r) dr = \infty$.

- φ no es monótona. Por la convexidad φ tiene un único mínimo local que es global. Sea a el punto donde φ es minimal. Para $x > a$ tenemos $\varphi'(x) \geq 0$. Entonces, ya que $a > 0$, y tomando $y = a$ en la discusión inmediatamente anterior, obtenemos $\varphi'(x) \geq 2(\varphi(a))^{3/2}(\sqrt{x} - \sqrt{a})$ para $x > a$; de donde $\lim_{x \rightarrow \infty} \varphi'(x) = \infty$. Como en el ítem anterior se tiene para R lo suficientemente grande que

$$\begin{aligned} 4\pi \int_0^R r^2 \rho(r) dr &= Z(X\varphi'(X) - \varphi(X) + 1) \\ &\geq Z(1 - \varphi(a) + a\varphi'(X)); \end{aligned}$$

y nuevamente $\lim_{R \rightarrow \infty} \int_0^R r^2 \rho(r) dr = \infty$.

- φ es decreciente, o sea $\varphi'(x) \leq 0$. Con la convexidad, φ' es creciente. Tenemos dos casos posibles: i) φ está definida en toda la semi-recta real positiva; o bien ii) φ está definida en un segmento finito (semi-abierto) $[0, c)$ de esta semi-recta.

Discutimos primeramente el caso de la semi-recta infinita. Sea $m := \inf_{0 < x} \varphi(x) = \lim_{x \rightarrow \infty} \varphi(x)$ y $s := \sup_{x > 0} \varphi'(x) = \lim_{x \rightarrow \infty} \varphi'(x)$. Entonces $m \geq 0$ y $s \leq 0$. Suponga que $s < 0$; entonces de (5)

$$\varphi(x) \leq \varphi(y) + \varphi'(x)(x - y) \leq \varphi(y) + s(x - y)$$

cuando $0 < y < x$ y por ende deducimos $\varphi(x) < 0$ para x lo suficientemente grande. Esta contradicción implica que $s = 0$.

Nuevamente (5) implica

$$0 \geq x\varphi'(x) \geq \varphi(x) - \varphi(y) + y\varphi'(x) \geq m - \varphi(y) + y\varphi'(x) .$$

De aquí tomando límites superior e inferior $x \rightarrow \infty$ obtenemos

$$0 \geq \limsup_{x \rightarrow \infty} [x\varphi'(x)] \geq \liminf_{x \rightarrow \infty} [x\varphi'(x)] \geq m - \varphi(y) ;$$

y con $y \rightarrow \infty$ deducimos que $\lim_{x \rightarrow \infty} [x\varphi'(x)] = 0$. Y, entonces la condición de integrabilidad implica

$$N = \lim_{R \rightarrow \infty} 4\pi \int_0^R r^2 \rho(r) dr = Z \lim_{X \rightarrow \infty} (X\varphi'(X) - \varphi(X) + 1) ;$$

o sea:

$$0 \leq m := \lim_{x \rightarrow \infty} \varphi(x) = \frac{Z - N}{Z} .$$

Si el átomo es neutro o positivamente cargado ($Z \geq N$), la ec. de Thomas-Fermi es

$$\sqrt{x}\varphi'' = \varphi^{3/2} , \quad x > 0$$

con

$$\varphi(0) = 1 , \quad \lim_{x \rightarrow \infty} \varphi(x) = (Z - N)/Z .$$

Pasamos al segmento de recta finito $[0, c]$. Apelando a la teoría de ec. dif. ordinarias de segundo orden se puede demostrar que $\varphi(c) = 0$ (sino $\varphi(c) > 0$ nos permite extender la solución un poquito más a la derecha). Ahora, con $s := \inf_{0 < x < c} \varphi'(x) = \lim_{x \rightarrow c^-} \varphi'(x)$ obtenemos

$$N = Z \lim_{X \rightarrow c^-} (X\varphi'(X) - \varphi(X) + 1) = Z(cs + 1) ;$$

o sea:

$$0 \leq -c\varphi'(c) = (Z - N)/Z .$$

Nuevamente se impone la condición $Z \geq N$. En el caso neutro $Z = N$ obtenemos $\varphi(c) = \varphi'(c) = 0$ y por la unicidad de la solución cerca de $x = c$, $\varphi \equiv 0$. En el caso $Z > N$ la ec. de Thomas-Fermi es

$$\sqrt{x}\varphi'' = \varphi^{3/2} , \quad 0 < x < c ,$$

con

$$\varphi(0) = 1 , \quad \varphi(c) = 0 , \quad c\varphi'(c) = (N - Z)/Z .$$

Esta ec. puede no tener solución ya que la condición subsidiaria $c\varphi'(c) = (N - Z)/Z$ no es necesariamente compatible con las condiciones de contorno.

Resumiendo, para átomos neutrales buscamos la solución de la ec. de Thomas-Fermi en toda semirecta con $\varphi(0) = 1$ y $\lim_{x \rightarrow \infty} \varphi(x) = 0$. Mientras que en el caso de átomos de carga total positiva tenemos dos candidatos: $\varphi > 0$ en toda la semirecta con $\lim_{x \rightarrow \infty} \varphi(x) = (Z - N)/Z$; o bien φ con soporte finito y las condiciones de borde explicitadas. Para átomos de carga total negativa ($N > Z$) la teoría de Thomas-Fermi no se aplica.

Introducción y discusión somera de la aproximación de campo central.

21. 28/10

Teoría de perturbaciones estacionarias.

Ejemplo introductorio: El Problema 1 del primer parcial

$$H(B) = \frac{-K}{\hbar^2} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 - B(\gamma_1 S_{1,z} + \gamma_2 S_{2,z}), \quad B \geq 0$$

donde \mathbf{S}_1 y \mathbf{S}_2 son dos spins 1/2 de razón giromagnética γ_1 (resp. γ_2). Discusión del espectro exacto via autoespacios de \mathbf{S}^2 y \mathbf{S}_z , y expansión de Taylor de los autovalores alrededor de $B = 0$. Objetivo de una teoría de perturbaciones.

Formalismo: $H(\lambda) = H_o + \lambda V$ donde λ es real y variable (en un entorno de $\lambda = 0$). Suponemos que $E(\lambda)$ es autovalor aislado de multiplicidad finita de $H(\lambda)$ con autofunción correspondiente $\psi(\lambda)$ con

$$E(\lambda) = \sum_{n \geq 0} \lambda^n \epsilon_n, \quad \psi(\lambda) = \sum_{n \geq 0} \lambda^n \psi_n.$$

Cálculos formales igualando los factores de cada potencia de λ a derecha e izquierda de $H(\lambda)\psi(\lambda) = E(\lambda)\psi(\lambda)$ conduce a una jerarquía de ecuaciones (lineales inhomogeneas para ψ_n):

$$(6) \quad H_o \psi_o = \epsilon_o \psi_o;$$

$$(7) \quad H_o \psi_1 + V \psi_o = \epsilon_o \psi_1 + \epsilon_1 \psi_o;$$

$$(8) \quad H_o \psi_p + V \psi_{p-1} = \epsilon_o \psi_p + \epsilon_1 \psi_{p-1} + \dots + \epsilon_p \psi_o;$$

La p -ésima ec. determina a ψ_p y a ϵ_p en términos de todas las correcciones de ordenes menores $\psi_o, \dots, \psi_{p-1}$ y $\epsilon_o, \dots, \epsilon_{p-1}$.

De (6) obtenemos

$$\boxed{\epsilon_o \text{ es autovalor de } H_o \text{ y } \psi_o \text{ es autofunción de } H_o \text{ a ese autovalor}}.$$

Con $\epsilon_o = E(0)$ y $\mathcal{E}(0) = \mathcal{E}_{E(0)}(H_o)$ par el correspondiente autoespacio de dimensión $m(0)$, tenemos las sig. tres ec. equivalentes para ψ_o y ϵ_1 :

$$\sum_{j=1}^{m(o)} \langle \phi_k, V \phi_j \rangle = \epsilon_1 c_k, \quad k = 1, 2, \dots, m(o),$$

donde $\{\phi_k : k = 1, 2, \dots, m(o)\}$ es base ortonormal de $\mathcal{E}(0)$;

$$\mathbb{V}\mathbf{c} = \epsilon_1\mathbf{c}; \text{ en } \mathbb{C}^{m(o)},$$

donde \mathbb{V} es la matriz autoadjunta $m(o) \times m(o)$ de elementos $V_{j,k} = \langle \phi_j, V\phi_k \rangle$;

$$\boxed{V^{(\mathcal{E}(0))}\psi_o = \epsilon_1\psi_o},$$

donde $V^{(\mathcal{E}(0))}$ es la proyección sobre $\mathcal{E}(0)$ de la restricción de V a $\mathcal{E}(0)$,

$$V^{(\mathcal{E}(0))} := P(0)V|_{\mathcal{E}(0)},$$

con $P(0)$ el ortoprooyector sobre $\mathcal{E}(0)$. Esto determina a ϵ_1 como un autovalor (cualquiera de ellos) de $V^{(\mathcal{E}(0))}$ y a ψ_o como una autofunción en $\mathcal{E}(0)$ (cualquiera de ellas) a ese autovalor. Esto determina a orden 1 a $E(\lambda)$ y a orden 0 a $\psi(\lambda)$:

$$E(\lambda) = E(0) + \lambda E_j(1) + \mathfrak{D}(\lambda^2), \quad \psi(\lambda) = \psi_j(0) + \mathfrak{D}(\lambda),$$

donde

$$V^{(\mathcal{E}(0))}\psi_j(0) = E_j(1)\psi_j(0).$$

Esto indica que de $E(0)$ salen tantas curvas $\lambda \mapsto E(\lambda)$ como autovalores tiene el problema $m(o)$ -dimensional determinado por $V^{(\mathcal{E}(0))}$; estos autovalores son las pendientes en $\lambda = 0$ de estas curvas. Se tiene

$$\langle \psi_j(0), H(\lambda)\psi_j(0) \rangle = (E(0) + \lambda E_j(1))\|\psi_j(0)\|^2.$$

La componente de ψ_1 en $\mathcal{E}(0)$ no está unívocamente determinada; si lo está en cambio la componente Φ de ψ_1 en el complemento ortogonal de $\mathcal{E}(0)$:

$$\boxed{\Phi = -(H_o - E(0))^{-1}QV\psi_o},$$

donde $Q := \mathbf{1} - P(0)$.

Lema: Si $A = A^*$ y el subespacio \mathfrak{L} es A -invariante entonces \mathfrak{L}^\perp es A -invariante.

22. 30/10

Teoría de perturbaciones estacionarias (continúa). Uso de la libertad de normalización para pedir

$$\|\psi_o\| = 1, \quad \langle \psi_o, \psi_n \rangle = 0, \quad n \geq 1.$$

Correcciones a segundo orden de autovalores. Fórmulas explícitas cuando el Hamiltoniano tiene espectro puramente discreto.

Tratamiento del Hamiltoniano del ejemplo introductorio (Problema 1 del primer parcial): se obtienen las series de Taylor hasta segundo orden de los autovalores exactos.

23. 4/11

Estructura fina de átomos hidrogenóides y efecto Zeeman (acoplamiento de los momentos orbitales y magnéticos con un campo magnético).

$H_o = (1/2m)\mathbf{p}^2 - Z(e_o^2/\eta)r^{-1}$; correcciones relativistas al momento $H_K = (-1/2mc^2)(\mathbf{p}^2/2m)^2$, término de Darwin $H_D = (Ze_o^2\hbar^2\pi/2m^2c^2)\delta(\mathbf{r})$ y acoplamiento spin-órbita $H_{LS} = (Ze_o^2/2m^2c^2)r^{-3}\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$. Efecto Zeeman $H_B = -\mu_B(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B}$; posibilidades de distintas estrategias perturbativas dependiendo de cual es el término dominante. Descripción de H_o ; sistema ortonormal $\{\phi_{n,j,m;\ell}\}$ con $H_o\phi_{n,j,m;\ell} = E_n\phi_{n,j,m;\ell}$, $\mathbf{J}^2\phi_{n,j,m;\ell} = \hbar^2j(j+1)\phi_{n,j,m;\ell}$, $J_z\phi_{n,j,m;\ell} = \hbar m\phi_{n,j,m;\ell}$ y $\mathbf{L}^2\phi_{n,j,m;\ell} = \hbar^2\ell(\ell+1)\phi_{n,j,m;\ell}$. H_K , H_D y H_{LS} son escalares respecto de \mathbf{J} (y de \mathbf{L} y \mathbf{S});

$$\langle \phi_{n,j,m;\ell}, \begin{pmatrix} H_K \\ H_D \\ H_{LS} \end{pmatrix} \phi_{n',j',m';\ell'} \rangle = \delta_{j,j'}\delta_{m,m'}\delta_{\ell,\ell'} \langle \phi_{n,j,m;\ell}, \begin{pmatrix} H_K \\ H_D \\ H_{LS} \end{pmatrix} \phi_{n',j,m;\ell} \rangle .$$

24. 6/11

Átomos con dos o más electrones.

Aproximación de campo central; hamiltoniano para un sólo electrón en campo central efectivo: $h = (-\hbar^2/2m)\Delta + V(r)$; autofunciones $\psi_{n,\ell,m}$ y orbitales $\psi_{n,\ell,m} \otimes \chi_\sigma$. Configuración y términos $(n\ell)^k$ de multiplicidad $\binom{2(2\ell+1)}{k}$. Diccionario ℓ vs. s, p, d, f . Ordenamiento energético "normal": $1s; 2s, 2p; 3s, 3p; 4s, 3d, 4p; 5s, 4d, 5p; 6s, 4f, 5d, 6p; 7s, 6d, 7p, \dots$.

Tratamiento perturbativo:

$$H_o = \sum_{j=1}^N h(j) = \sum_{j=1}^N \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_j + V(r_j) \right) ,$$

$$H_1 = \sum_{j=1}^N \left(\frac{-Ze_o^2}{\eta r_j} - V(r_j) \right) ,$$

$$H_2 = \sum_{j=1}^N \xi(r_j) \mathbf{L}_j \cdot \mathbf{S}_j , \quad \xi(r) := \frac{1}{2m^2 r} \frac{dV}{dr}(r) ,$$

$$H_3 = \sum_{1 \leq j < k \leq N} \frac{e_o^2}{\eta r_{j,k}} .$$

A una dada configuración $(n_1\ell_1)^{k_1}(n_2\ell_2)^{k_2} \dots (n_p\ell_p)^{k_p}$ (con $k_1+k_2+\dots+k_p = N$) del átomo, considerese las determinantes de Slater construidas a partir de todas las g elecciones de N orbitales posibles en esa configuración: Φ_α, Φ_β , etc. Todas estas determinantes de Slater son autovectores de H_o al mismo autovalor E_o .

Por ejemplo: $Z = N = 6$ (o sea carbono) y configuración $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$; entonces los orbitales ocupados son:

$$\psi_{1,0,0} \otimes \chi_+ \quad \psi_{1,0,0} \otimes \chi_- , \quad \psi_{2,0,0} \otimes \chi_+ , \quad \psi_{2,0,0} \otimes \chi_- ,$$

y dos arbitrarios del siguiente conjunto de 6 orbitales:

$$\{\psi_{2,1,m} \otimes \chi_\mu : m = 1, 0, -1, \mu = \pm 1/2\} .$$

Hay entonces $g = 15$ determinantes de Slater asociadas con esta configuración.

A primer orden en $H' := H_1 + H_2 + H_3$ se necesitan los autovalores de la matriz $g \times g$

$$\mathbf{M} := (\langle \Phi_\alpha, H' \Phi_\beta \rangle) .$$

Ya que $H_1 = \sum_{j=1}^N W(j)$ donde W es el operador puramente radial para un electrón dado por $W(r) := -Ze_o^2/(\eta r) - V(r)$, tendremos

$$\langle \Phi_\alpha, H_1 \Phi_\beta \rangle = \delta_{\alpha,\beta} \sum_{n,\ell} \underbrace{\int_0^\infty |R_{n,\ell}(r)|^2 W(r) r^2 dr}_{W_{(n,\ell)}} ,$$

donde la suma es sobre los pares (n, ℓ) que aparecen en la configuración repetidos tantas veces como lo indica k en $(n, \ell)^k$. Los autovalores de \mathbf{M} son entonces de la forma $\sum_{(n,\ell)} W_{(n,\ell)} + E'$ donde E' es un autovalor de la matriz

$$\mathbf{K} = (\langle \Phi_\alpha, (H_2 + H_3) \Phi_\beta \rangle) .$$

Ya que $[\mathbf{L}_j, h(j)] = [\mathbf{L}_j, W(j)] = 0$ para $j = 1, 2, \dots, N$ pues tanto h como W son operadores escalares respecto de $\hat{\mathbf{r}} \wedge \hat{\mathbf{p}}$, tenemos

$$[\mathbf{L}, H_o] = [\mathbf{L}, H_1] = \mathbf{0} .$$

Además, $\mathbf{L}_j + \mathbf{L}_k$ con $j \neq k$ es el generador de rotaciones espaciales simultaneas de las partículas j y k ; y, ya que $r_{j,k} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|$ es invariante ante estas rotaciones simultaneas, tendremos $[\mathbf{L}_j + \mathbf{L}_k, f(r_{j,k})] = 0$ cualquiera sea la función f . Entonces

$$[\mathbf{L}, H_3] \propto \sum_{1 \leq j < k \leq N} [\mathbf{L}, r_{j,k}^{-1}] = \sum_{1 \leq j < k \leq N} [\mathbf{L}_j + \mathbf{L}_k, r_{j,k}^{-1}] = 0 .$$

Y, luego, $[\mathbf{L}, H_o + H'] = [\mathbf{L}, H_2] \neq 0$.

Los operadores H_o, H_1 y H_3 no dependen de los grados de libertad asociados al spin de los electrones de modo que, también, $[\mathbf{S}, H_o] = [\mathbf{S}, H_1] = [\mathbf{S}, H_3] = 0$ y $[\mathbf{S}, H_o + H'] = [\mathbf{S}, H_2] \neq 0$. En consecuencia: $[\mathbf{J}, H_o] = [\mathbf{J}, H_1] = [\mathbf{J}, H_3] = 0$ y $[\mathbf{J}, H_o + H'] = [\mathbf{J}, H_2] \neq 0$.

25. 11/11

Continuación: acoplamiento de Russell-Saunders o LS.

Toda capa llena $(n\ell)^{4\ell+2}$ contribuye $L = 0$ y $S = 0$ al momento angular total y al spin total. Términos:

$(np)^1, (np)^5$	2P
$(np)^2, (np)^4$	${}^1D, {}^3P, {}^1S$
$(np)^3$	${}^4S, {}^2P, {}^2D$
$(nd)^1, (nd)^9$	2D
$(nd)^2, (nd)^8$	${}^1S, {}^3P, {}^1D, {}^3F, {}^1G$
$(nd)^3, (nd)^7$	${}^2P, {}^4P, 2 \times {}^2D, {}^2F, {}^4F, {}^2G, {}^2H$
$(nd)^4, (nd)^6$	$2 \times {}^1SP, 2 \times {}^3P, 2 \times {}^1D, {}^3D, {}^5D$ ${}^1F, 2 \times {}^3F, 2 \times {}^1G, {}^3G, {}^3H, {}^1J$
$(nd)^5$	${}^2S, {}^6S, {}^2P, {}^4P, 3 \times {}^2D, {}^4D, 2 \times {}^3F$ ${}^4F, 2 \times {}^2G, {}^4G, {}^2H, {}^2J$

Cuando hay multiplicidades (e.g. $(n2)^3$) la matriz no es diagonal y debo calcular las raices de

$$\det(\langle L, S, M, \Lambda; \alpha | H_3 | L, S, M, \Lambda; \beta \rangle - E' \delta_{\alpha, \beta}) ;$$

se obtiene $E_o + E' = E(L, S)$ que no depende de (M, Λ) pues $[H_3, L_3] = [H_3, S_3] = 0$. Se toma el acoplamiento spin-órbita H_2 como perturbación (este término no conmuta ni con L_3 ni con S_3); se levanta la degeneración en (M, Λ) de $E(L, S)$. Los elementos de matriz son

$$\begin{aligned} \langle L, S, M', \Lambda' | H_2 | L, S, M, \Lambda \rangle &= \sum_{j=1}^N \xi_{n_j, \ell_j} \frac{\langle ||(\mathbf{L} \cdot \mathbf{L}_j)||L \rangle \langle ||(\mathbf{S} \cdot \mathbf{S}_j)||S \rangle}{L(L+1)S(S+1)} \\ &\times \langle L, S, M', \Lambda' | (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) | L, S, M, \Lambda \rangle , \end{aligned}$$

donde

$$\xi_{n, \ell} = \frac{1}{2m} \int_0^\infty |R_{n, \ell}(r)|^2 r (dV/dr) dr .$$

Se obtiene $E(L, S) + E'' = E(L, S, J)$ y si en la coinfiguración hay solamente una (o ninguna) capa no llena, entonces

$$E(L, S, J) = \frac{1}{2} \xi_{n, \ell} \left(J(J+1) - L(L+1) - \frac{3}{4} \right) \times A(L, S)$$

con

$$A(L, S) = \sum_{j=1}^N \frac{\langle ||(\mathbf{L} \cdot \mathbf{L}_j)||L \rangle \langle ||(\mathbf{S} \cdot \mathbf{S}_j)||S \rangle}{L(L+1)S(S+1)} .$$

Siempre para una sola capa no llena se obtiene

$$A(L, S) \begin{cases} \geq 0 & , \text{ si } N < 2\ell + 1 \\ = 0 & , \text{ si } N = 2\ell + 1 \\ \leq 0 & , \text{ si } N > 2\ell + 1 \end{cases} .$$

Comportamiento cualitativo del esquema energético.

Regla (empírica) de Hund.

Acoplamiento jj. Cuando el acoplamiento spin-órbita es dominante y ya que $\xi(r_j)(\mathbf{L}_j \cdot \mathbf{S}_j)$ es escalar respecto de J_j , se considera el sistema ortonormal

$$\{\Psi_{(n_1, \ell_1, j_1, m_1), (n_2, \ell_2, j_2, m_2), \dots, (n_N, \ell_N, j_N, m_N)}^A\}$$

donde los orbitales (n, ℓ_p, j_p, m_p) son autofunciones simultaneas de h , de \mathbf{L}^2 , de \mathbf{J} y de J_z (para una partícula). Se obtiene

$$\begin{aligned} & E((n_1, \ell_1, j_1, m_1), (n_2, \ell_2, j_2, m_2), \dots, (n_N, \ell_N, j_N, m_N)) \\ & = E_o + \sum_{n, \ell} I(n, \ell) + \frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \xi_{n_p, \ell_p} (j_p(j_p + 1) - \ell_p(\ell_p + 1) - 3/4) . \end{aligned}$$

El cálculo perturbativo a primer orden de H_3 produce las correcciones pertinentes. Este acoplamiento es relevante para algunos átomos pesados. Y es absolutamente indispensable para núcleos (agregados de protones y neutrones).

Moléculas. Aproximación de Born-Oppenheimer. Idea básica: posiciones nucleares congeladas y problema para N electrones en el potencial electrostático (externo) generado. Simetrías del Hamiltoniano $H(\mathbf{R})$ y su espectro; hipersuperficies de Born-Oppenheimer $\mathbb{R}^{3K} \ni \mathbf{R} \mapsto E_n(\mathbf{R})$.

Introducción de la aproximación adiabática.

26. 13/11

2^{do} parcial.

27. 18/11

Aproximación adiabática para sistemas moleculares. Cotas para la energía fundamental.

Comentarios generales sobre la evolución temporal de un sistema cuántico. El caso conservativo: $i\hbar d\psi_t/dt = H\psi_t$, $\psi_0 = \psi$ es equivalente a $dU_t/dt = -(i/\hbar)U_t$, $U_o = \mathbf{1}$ con solución $U_t = e^{-iHt/\hbar}$ y $\psi_t = U_t\psi$. En general para un sistema no-conservativo (e.g. forzado), $H(t)$ con $H(t)^* = H(t)$ y

$$i\hbar d\psi_t/dt = H(t)\psi_t, \quad \psi_o = \psi ;$$

o bien

$$i\hbar dU_t/dt = H(t)U_t, \quad U_o = \mathbf{1} .$$

Si $H(t)H(s) = H(s)H(t)$ entonces

$$U_t = \exp\left\{(-i/\hbar) \int_0^t H(s)ds\right\} .$$

La ec. de Schrödinger es equivalente a las ec. integrales

$$\psi_t = \psi - (i/\hbar) \int_0^t H(s)\psi_s ds , \quad U_t = \mathbf{1} - (i/\hbar) \int_0^t H(s)U_s ds ,$$

para las cuales es inmediato verificar que las series infinitas

$$\psi_t = \left(\sum_{n \geq 0} (-i/\hbar)^n \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \cdots \int_0^{t_{n-1}} dt_n H(t_1)H(t_2) \cdots H(t_n) \right) \psi$$

$$U_t = \left(\sum_{n \geq 0} (-i/\hbar)^n \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \cdots \int_0^{t_{n-1}} dt_n H(t_1)H(t_2) \cdots H(t_n) \right) \mathbf{1}$$

son, formalmente, las soluciones. Esto se puede reescribir en términos del operador de ordenamiento temporal \mathbb{T} como

$$\psi_t = \left(\sum_{n \geq 0} \frac{(-i/\hbar)^n}{n!} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \cdots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \mathbb{T}\{H(t_1)H(t_2) \cdots H(t_n)\} \right) \psi$$

$$U_t = \left(\sum_{n \geq 0} \frac{(-i/\hbar)^n}{n!} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \cdots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \mathbb{T}\{H(t_1)H(t_2) \cdots H(t_n)\} \right) \mathbf{1} .$$