

Mecánica Cuántica II

Apuntes de clase 2024 - Gustavo Castellano

Este curso es continuación de la materia Mecánica Cuántica I; si bien complementa los contenidos introduciendo algunos conceptos nuevos, en particular se incorporan varias herramientas que permiten avanzar en cálculos complicados.

1. El espín (basado en el texto de Zettili, Shankar, Merzbacher, Cohen-Tannoudji, etc.)

1.1. Evidencia experimental

En 1922 Stern y Gerlach hicieron pasar un haz de átomos de plata por una región con campo magnético no uniforme. Estos átomos se conforman con 46 electrones distribuidos en una configuración esféricamente simétrica de carga, y el electrón número 47 ocupa el orbital $5s$, correspondiente al número cuántico principal $n=5$, $\ell=0$.

Si la interacción del campo magnético y el momento magnético resultante fuera clásica, se esperaría detectar una banda simétrica y continua alrededor de la deflexión nula. La cuántica en cambio prevé un desdoblamiento en $(2\ell+1)$ componentes cuando el momento angular orbital de los átomos es ℓ —que es entero, de manera que $(2\ell+1)$ es impar. Si los átomos se encuentran en su estado fundamental ($\ell=0$), debería registrarse un único punto en la pantalla; en el caso de que el electrón de la quinta capa se hallara en el estado $5p$ ($\ell=1$), habría que esperar en cambio 3 puntos de deflexión, correspondientes a las 3 orientaciones posibles para la componente del momento angular en esa dirección. Sin embargo el experimento muestra claramente dos componentes, lo que en principio sugiere que también falla la predicción de la cuántica, ya que estas dos proyecciones corresponden a un valor $s=1/2$ para el momento angular de los átomos.

Goudsmit y Uhlenbeck propusieron en 1925 que los electrones poseen *momento angular intrínseco*, que nada tiene que ver con los grados de libertad traslacionales. Al igual que en el caso del momento angular intrínseco de un sólido, este también recibió el nombre de *espín*, a pesar de que la descripción de los electrones se realiza como una partícula sin estructura (no hay nada allí que pueda rotar). Es importante no asociar este término con una estructura que efectivamente gira: el espín es un concepto puramente cuántico, y no existe ninguna analogía en clásica; tampoco puede correlacionarse directamente con la descripción del momento angular orbital, ya que ahora *no* hay un operador diferencial asociado con el espín.

Sabemos de la física clásica que el movimiento de una masa m asociado con un momento angular orbital \mathbf{L} , cuya carga es q , genera un momento magnético dipolar

$$\boldsymbol{\mu}_L = \frac{q}{2mc} \mathbf{L},$$

donde c es la velocidad de la luz. Si pensamos análogamente en algún movimiento de un electrón de carga $-e$ y masa m_e , podemos escribir para su momento magnético intrínseco

$$\boldsymbol{\mu}_s = -g_s \frac{e}{2m_e c} \mathbf{S},$$

donde el *factor de Landé* $g_s \simeq 2$ debe agregarse en virtud de que el electrón no es precisamente una carga que gira. Todas las partículas elementales tienen asociada una relación giromagnética, que en el caso del electrón es g_s (la cuántica relativista predice exactamente $g_s=2$).

Estos elementos son útiles para interpretar lo que sucede en el experimento de Stern-Gerlach. El campo \mathbf{B} inhomogéneo aplica una fuerza sobre los $\boldsymbol{\mu}_s$, según su orientación. Para ver esto recordemos que el potencial de interacción es

$$V = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B}.$$

En la disposición experimental, el campo \mathbf{B} principalmente está orientado según la dirección transversal z , perpendicular a la trayectoria de los átomos del haz ($\mathbf{B} = B\hat{\mathbf{k}}$). Entonces la fuerza ejercida sobre estos átomos

$$\mathbf{F} = \nabla(\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B}) = \mu_z \nabla B_z,$$

será en el sentido del campo creciente cuando $\mu_z > 0$, mientras que si $\mu_z < 0$ la fuerza actuará en sentido opuesto. Cuando el átomo se halla en su estado fundamental ($5s$), su momento magnético solo se atribuye al espín del electrón, y se deflectará según su orientación respecto del gradiente de campo: como experimentalmente el haz se desdobra en dos componentes, solo hay dos orientaciones posibles, es decir, paralelo o antiparalelo a B . Estos dos valores para la proyección del momento angular intrínseco corresponden efectivamente a un valor $s=1/2$, ya que los autovalores $m_s \hbar$ de la componente \hat{S}_z pueden tomar $2s + 1$ valores: $m_s = -s, -s + 1, \dots, s - 1, s$; en nuestro caso $m_s = \pm 1/2$.

En la naturaleza cada partícula fundamental tiene un espín específico, que como vimos puede ser entero o semientero. Las primeras se denominan *bosones* porque obedecen la estadística de Bose-Einstein, y entre ellas se encuentran los mesones pi ($s=0$), los fotones ($s=1$), etc., y cualquier partícula compuesta cuyo momento angular resultante sea entero. Las partículas con espín semientero se rigen por la estadística de Fermi-Dirac por lo que se las llama *fermiones*, y aquí encontramos a los electrones, protones, neutrones ($s=1/2$), los bariones delta ($s=3/2$), etc.

El experimento de Stern-Gerlach es sumamente importante porque no solo confirma la existencia del espín (además de medir su magnitud), sino que también corrobora las hipótesis de cuantización del momento angular. Pero además sirve para “preparar” un estado cuántico: un haz de partículas sobre cuyo estado no podemos decir nada a priori se desdobra mediante este experimento en componentes cuyos espines tienen una proyección bien definida.

1.2. Formalismo general

Toda la teoría sobre espín se desprende de lo que ya hemos visto para operadores momentos angulares (\hat{J}^2 , \hat{J}_z) en general

$$\hat{J}^2 |j, m\rangle = \hbar^2 j(j+1) |j, m\rangle ; \quad \hat{J}_z |j, m\rangle = \hbar m |j, m\rangle$$

En lugar de J utilizaremos S para referirnos al espín (y también s en lugar de j). El operador de espín tiene entonces tres componentes cartesianas

$$\hat{S} = (\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z) \quad \text{con} \quad [\hat{S}_j, \hat{S}_k] = i\hbar \varepsilon_{jkl} \hat{S}_\ell, \quad j, k, \ell = 1, 2, 3 (x, y, z) \quad (\text{o bien } \hat{S} \times \hat{S} = i\hbar \hat{S}).$$

Como \hat{S}^2 y \hat{S}_z conmutan, elegimos también ahora autovectores $|s, m_s\rangle$ comunes a ambos operadores

$$\hat{S}^2 |s, m_s\rangle = \hbar^2 s(s+1) |s, m_s\rangle ; \quad \hat{S}_z |s, m_s\rangle = \hbar m_s |s, m_s\rangle, \quad m_s = -s, -s+1, \dots, s-1, s.$$

También recuperamos los operadores subidor y bajador

$$\hat{S}_\pm = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y,$$

cuya acción sobre los autoestados $|s, m_s\rangle$ conocemos

$$\hat{S}_\pm |s, m_s\rangle = \hbar \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s \pm 1)} |s, m_s \pm 1\rangle.$$

Con estos operadores evaluamos fácilmente los valores de expectación

$$\langle \hat{S}_x^2 \rangle = \langle \hat{S}_y^2 \rangle = \frac{1}{2} (\langle \hat{S}^2 \rangle - \langle \hat{S}_z^2 \rangle) = \frac{\hbar^2}{2} [s(s+1) - m_s^2];$$

y al ver que $\langle \hat{S}_{x,y}^2 \rangle \neq 0$ a pesar de que $\langle \hat{S}_{x,y} \rangle = 0$, recuperamos el mismo estupor de aquel entonces.

Como habíamos visto para el caso general, los estados de espín deben conformar una base ortonormal, cumpliendo

$$\langle s', m'_s | s, m_s \rangle = \delta_{s',s} \delta_{m'_s, m_s} \quad \text{y} \quad \sum_{m_s=-s}^s |s, m_s\rangle \langle s, m_s| = \hat{I}.$$

En la primera identidad los índices s' y s en general son prescindibles, ya que cuando trabajamos con partículas con espín definido, hay un único valor posible para s .

1.3. Espín 1/2

El caso particular de espín 1/2 reviste cierta sencillez, y resulta muy relevante ya que se aplica a muchas situaciones físicas importantes. Simplificamos la notación anterior para los autovectores siempre que esté claro el valor de espín s que abordamos

$$|\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle = |+\frac{1}{2}\rangle = |+\rangle = |\uparrow\rangle, \quad |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = |-\frac{1}{2}\rangle = |-\rangle = |\downarrow\rangle.$$

Las ecuaciones de autovalores entonces se escriben

$$\hat{S}^2 |\pm\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |\pm\rangle \quad \text{y} \quad \hat{S}_z |\pm\rangle = \pm \frac{\hbar}{2} |\pm\rangle.$$

La forma matricial de estos operadores se obtiene mediante el procedimiento habitual (ejercicio)

$$\hat{S}^2 = \frac{3\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$$

de donde resulta directo (otro ejercicio)

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}.$$

En esta representación los elementos de la base para los *espinores* son vectores columna

$$|+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad |-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Es directo verificar que este es un conjunto completo y ortonormal (...). Un vector de estado cualquiera $|\chi\rangle$ que represente las coordenadas de espín será una combinación lineal de estos elementos

$$|\chi\rangle = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}, \quad \text{con} \quad |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1,$$

de modo que podemos elegir $|\alpha| = \cos(\theta/2)$ y $|\beta| = \sin(\theta/2)$ con alguna fase φ entre ellas

$$|\chi\rangle = \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) \\ \sin(\theta/2) e^{i\varphi} \end{pmatrix},$$

o bien, aprovechando que siempre tenemos la alternativa de agregar una fase arbitraria,

$$|\chi\rangle = \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) e^{-i\varphi/2} \\ \sin(\theta/2) e^{i\varphi/2} \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Veremos que esta forma general nos será sumamente provechosa.

El problema de autovalores para \hat{S}_x y \hat{S}_y se resuelve directamente a partir de la representación matricial, o bien utilizando los operadores \hat{S}_\pm como en nuestra juventud. Los autovectores (ejercicio)

$$|\pm x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+z\rangle \pm |-z\rangle), \quad |\pm y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+z\rangle \pm i|-z\rangle)$$

cumplen

$$\hat{S}_x|\pm x\rangle = \pm\frac{\hbar}{2}|\pm x\rangle \quad \text{y} \quad \hat{S}_y|\pm y\rangle = \pm\frac{\hbar}{2}|\pm y\rangle. \quad (2)$$

1.3.1. Matrices de Pauli

Para el caso particular de espín 1/2 se definen estas matrices como

$$\hat{\mathbf{S}} = \frac{\hbar}{2} \hat{\boldsymbol{\sigma}}$$

es decir

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Estas matrices satisfacen las relaciones de conmutación heredadas de $\hat{\mathbf{S}}$

$$[\hat{\sigma}_j, \hat{\sigma}_k] = 2i\varepsilon_{jkl}\hat{\sigma}_l \quad (j, k, \ell = x, y, z) \quad \text{o bien} \quad \hat{\boldsymbol{\sigma}} \times \hat{\boldsymbol{\sigma}} = 2i\hat{\boldsymbol{\sigma}},$$

y además anticonmutan: $\{\hat{\sigma}_j, \hat{\sigma}_k\} = 2\delta_{jk}\hat{I}$. También pueden condensarse estas relaciones como (ejercicio)

$$\hat{\sigma}_j \hat{\sigma}_k = \delta_{jk}\hat{I} + i\varepsilon_{jkl}\hat{\sigma}_l, \quad (3)$$

lo que permite demostrar directamente, para dos operadores cualesquiera $\hat{\mathbf{A}}$ y $\hat{\mathbf{B}}$ que conmuten con $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$, la relación

$$(\hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})(\hat{\mathbf{B}} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) = \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{B}} + i(\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{B}}) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}. \quad (4)$$

Como las matrices $\hat{\sigma}_x$, $\hat{\sigma}_y$, $\hat{\sigma}_z$, e \hat{I} son linealmente independientes, con la ayuda de la relación anterior puede mostrarse que cualquier operador lineal \hat{O} sobre espinores puede escribirse como combinación lineal de ellos

$$\hat{O} = c_o \hat{I} + \mathbf{c} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}, \quad (5)$$

donde los coeficientes c_α son complejos.

Además las matrices de Pauli satisfacen

$$\hat{\sigma}_x^2 = \hat{\sigma}_y^2 = \hat{\sigma}_z^2 = \hat{I}, \quad \text{Tr}(\hat{\sigma}_j) = 0 \quad \text{y} \quad \det(\hat{\sigma}_j) = -1.$$

Para una constante real γ arbitraria puede verse que

$$e^{i\gamma \hat{\sigma}_j} = \cos \gamma \hat{I} + i \sin \gamma \hat{\sigma}_j.$$

Para mostrarlo (ejercicio) hay que expandir en serie la exponencial, y agrupar los términos que acompañan a $\hat{I} = \hat{\sigma}_j^2$ y a $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$. Pueden mostrarse también (ejercicio) estas otras relaciones de conmutación

$$[\hat{\sigma}_z, \hat{\sigma}_+] = 2\hat{\sigma}_+, \quad [\hat{\sigma}_z, \hat{\sigma}_-] = -2\hat{\sigma}_-, \quad [\hat{\sigma}_+, \hat{\sigma}_-] = 4\hat{\sigma}_z.$$

Obviamente las coordenadas de espín no se mezclan con las coordenadas espaciales; dicho de otro modo, cualquier operador espacial conmuta con $\hat{\mathbf{S}}$, como el momento angular orbital, o los operadores posición e impulso:

$$[\hat{S}_j, \hat{L}_k] = 0, \quad [\hat{S}_j, \hat{x}_k] = 0, \quad [\hat{S}_j, \hat{p}_k] = 0.$$

En general, el estado de una partícula con espín se describe mediante dos espacios de Hilbert independientes, es decir construyendo el *producto tensorial* con la función de onda espacial $\psi(\mathbf{r})$ y el ket asociado al estado de espín (espinor) $|\chi\rangle$

$$|\Psi\rangle = |\psi\rangle \otimes |\chi\rangle.$$

Por ejemplo si al resolver la ecuación de Schrödinger para una partícula con espín 1/2 la parte espacial de la autofunción se describe con los números cuánticos n, ℓ, m , tendremos una autofunción para espín +1/2 (up)

$$\Psi_{n\ell m,+}(\mathbf{r}) = \psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) \\ 0 \end{pmatrix},$$

y para el espín -1/2 (down)

$$\Psi_{n\ell m,-}(\mathbf{r}) = \psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}.$$

Un estado cualquiera entonces será una combinación lineal de todas las posibles autofunciones espaciales y de espín.

Restringiéndonos a las coordenadas de espín, siempre puede orientarse arbitrariamente el eje para medir las proyecciones m_s . Si en lugar de proyectar en la dirección z utilizamos el vector unitario $\hat{\mathbf{n}}$ orientado según los ángulos θ y φ del sistema asociado a ese eje z , los autovectores de $\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ estarán nuevamente asociados a $m_s = \pm \hbar/2$

$$(\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{S}}) |\pm \hat{\mathbf{n}}\rangle = \pm \frac{\hbar}{2} |\pm \hat{\mathbf{n}}\rangle.$$

La expresión para estos autovectores resulta (ejercicio)

$$|+\hat{\mathbf{n}}\rangle = \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) e^{-i\varphi/2} \\ \sin(\theta/2) e^{i\varphi/2} \end{pmatrix}, \quad |-\hat{\mathbf{n}}\rangle = \begin{pmatrix} -\sin(\theta/2) e^{-i\varphi/2} \\ \cos(\theta/2) e^{i\varphi/2} \end{pmatrix} \quad (6)$$

(esto debería equivaler a un cambio de base a través de un proceso de rotación). Esta representación coincide con la que escribimos en (1), un regocijo que además de dibujarnos una sonrisa nos permite asociar los ángulos correspondientes a los autovectores $|\pm x\rangle$ y $|\pm y\rangle$ de la expresión (2). La relevancia de estas expresiones reside en que posibilitan cambios de base cuando se realizan sucesivos experimentos de Stern-Gerlach con diferentes orientaciones.

Casualmente habíamos visto que los operadores momento angular eran los generadores de rotaciones. Cuando se rota un ángulo de magnitud α alrededor de una dirección unitaria $\hat{\alpha}$ ($\alpha = \alpha \hat{\alpha}$), mostramos que el operador rotación resulta

$$\hat{U}_{\alpha} = e^{-\frac{i}{\hbar} \alpha \cdot \hat{J}} .$$

Para el caso particular $s = 1/2$ se cumple

$$\hat{U}_{\alpha} = e^{-\frac{i}{2} \alpha \cdot \hat{\sigma}} = \cos(\alpha/2) \hat{I} - i \operatorname{sen}(\alpha/2) \hat{\alpha} \cdot \hat{\sigma} .$$

1.4. Evolución de un espín en un campo magnético

Supongamos que tenemos electrones con espín $1/2$ (por ejemplo, asociados a los núcleos de un sólido cristalino) sometidos a un campo magnético \mathbf{B} uniforme*. Ya vimos que el momento magnético asociado a ellos se pone en evidencia a través del momento angular intrínseco $\hat{\mathbf{S}}$ y resulta $\boldsymbol{\mu}_S = -g_s e / (2m_e c) \hat{\mathbf{S}}$. Si el campo de magnitud B_o se orienta según la dirección z ($\mathbf{B} = B_o \hat{k}$), una descripción clásica impone la interacción con el campo a través del potencial

$$V = -\boldsymbol{\mu}_S \cdot \mathbf{B} .$$

Al pasar a la descripción cuántica sustituimos el valor correspondiente a $\boldsymbol{\mu}_S$ y obtenemos

$$V = \frac{g_s e}{2m_e c} B_o \hat{S}_z$$

(un desarrollo similar al realizado para abordar el efecto Zeeman). Concentrando la atención solo en las coordenadas de espín, y definiendo la frecuencia $\omega_o = g_s e B_o / (2m_e c)$, el hamiltoniano para el sistema resulta

$$\hat{H} = \omega_o \hat{S}_z .$$

La solución para este hamiltoniano independiente del tiempo es directa, ya que conocemos de antemano los autovalores para la energía $E_{\pm} = \pm \hbar \omega_o / 2$ (proporcionales a B_o), asociados a los autovectores $|\pm\rangle$ de \hat{S}_z . Recuperando la forma general (1) para el estado inicial de un espín

$$|\chi(0)\rangle = \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\varphi/2} |+\rangle + \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} e^{i\varphi/2} |-\rangle = \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) e^{-i\varphi/2} \\ \operatorname{sen}(\theta/2) e^{i\varphi/2} \end{pmatrix} ,$$

aplicamos a este estado la evolución temporal

$$\hat{U}_t = e^{-\frac{i t}{\hbar} \hat{H}} ,$$

que se traslada a cada término, de modo que se obtiene para cualquier instante posterior

$$|\chi(t)\rangle = \cos \frac{\theta}{2} e^{-i(\varphi/2 + E_+ t/\hbar)} |+\rangle + \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} e^{i(\varphi/2 - E_- t/\hbar)} |-\rangle = \cos \frac{\theta}{2} e^{-i(\varphi + \omega_o t)/2} |+\rangle + \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} e^{i(\varphi + \omega_o t)/2} |-\rangle .$$

Observamos en esta expresión que el desfase entre ambas componentes es proporcional a t . Más aun, el estado hallado para cualquier $t > 0$ coincide con el “espín up” correspondiente a la orientación $(\theta, \varphi + \omega_o t)$, lo que significa que la inclinación θ con respecto al eje z del laboratorio se mantiene constante, a medida que el eje inclinado para el cual $|\chi(t)\rangle$ es autovector va girando alrededor de z con velocidad angular ω_o . Es decir, al igual que en física clásica se observa una *precesión de Larmor* del momento magnético dipolar alrededor del campo aplicado.

Como \hat{S}_z conmuta con \hat{H} , es una cantidad conservada. Se deja como ejercicio verificar los valores de expectación para $\hat{\mathbf{S}}$

$$\langle \chi(t) | \hat{S}_z | \chi(t) \rangle = \frac{\hbar}{2} \cos \theta , \quad \langle \chi(t) | \hat{S}_x | \chi(t) \rangle = \frac{\hbar}{2} \operatorname{sen} \theta \cos(\varphi + \omega_o t) , \quad \langle \chi(t) | \hat{S}_y | \chi(t) \rangle = \frac{\hbar}{2} \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen}(\varphi + \omega_o t)$$

(por supuesto, como \hat{S}_x y \hat{S}_y no conmutan con \hat{H} , no son constantes de movimiento). Estos valores de expectación justamente evidencian la precesión mencionada más arriba.

Cualquier sistema con dos estados posibles se describe de manera similar a este, bajo el popular nombre de *sistema de dos niveles*. En la resonancia magnética se observa un espín bajo un campo B_o suficientemente intenso, se traslada la descripción a un sistema que rota a velocidad ω_o , como sugiere la precesión de $\langle \hat{\mathbf{S}} \rangle$; se aplica un campo que rota con velocidad angular ω (pensado como superposición de dos campos oscilantes transversales) y se analiza el comportamiento para $\omega \rightarrow \omega_o$.

*No como en el experimento de Stern-Gerlach, donde era inhomogéneo.

1.5. Mezcla estadística de estados - Operador densidad

Cuando un sistema se encuentra en un determinado estado cuántico $|\phi\rangle = \sum_n C_n |n\rangle$, expresado en términos de la base $\{|n\rangle\}$ del espacio de Hilbert correspondiente, sus propiedades se miden a través de un *conjunto completo de observables que conmutan*, es decir, el máximo número de operadores independientes que pueden observarse en simultáneo. Si el sistema se encuentra en ese estado $|\phi\rangle$, cualquier medición conjunta de esas magnitudes provee idénticos resultados. El valor de expectación del observable \hat{A} puede pensarse en términos del proyector $\hat{\rho} = |\phi\rangle\langle\phi|$, ya que, utilizando la relación $\hat{I} = \sum_n |n\rangle\langle n|$ y la representación de los elementos de matriz A_{mn} ,

$$\langle\hat{A}\rangle_\phi = \langle\phi|\hat{A}|\phi\rangle = \sum_{mn} \langle\phi|m\rangle\langle m|\hat{A}|n\rangle\langle n|\phi\rangle = \sum_{mn} A_{mn} (|\phi\rangle\langle\phi|)_{nm} = \text{Tr}(\hat{\rho}\hat{A}).$$

En este contexto $\hat{\rho}$ es solo un artilugio para completar las cuentas. Sin embargo, no siempre puede prepararse un sistema en un estado $|\phi\rangle$ perfectamente definido. Por el contrario, en lugar de tener certeza sobre un determinado estado, distintos kets (no correlacionados) pueden estar presentes en la preparación del sistema bajo estudio. Hay entonces cierta probabilidad p_j de que el sistema se encuentre en el estado $|\phi_j\rangle$, teniendo varios estados $|\phi_j\rangle$ no necesariamente linealmente independientes, ni tampoco necesariamente completan el espacio de Hilbert de nuestra descripción. En general resulta imposible cambiar de base para representar al sistema mediante un único vector de estado.

Esto es lo que se conoce como *mezcla estadística* de $|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, \dots$ con probabilidades p_1, p_2, \dots , con $\sum_j p_j = 1$. Cada característica de $|\phi_j\rangle$ debe estar presente en los experimentos a través de un peso estadístico p_j . En otras palabras, el valor de expectación de un observable en todo el conjunto debe ser un promedio estadístico de los valores de expectación para cada estado $|\phi_j\rangle$

$$\langle\hat{A}\rangle_{\text{estad.}} = \sum_j p_j \langle\phi_j|\hat{A}|\phi_j\rangle = \sum_{mn} \sum_j p_j A_{mn} (|\phi_j\rangle\langle\phi_j|)_{nm} = \text{Tr}(\hat{\rho}\hat{A}),$$

donde ahora el *operador densidad*

$$\hat{\rho} = \sum_j p_j |\phi_j\rangle\langle\phi_j|$$

permite evaluar el promedio estadístico en una mezcla en general. El operador densidad recibe su nombre por asociación a la densidad de probabilidad (en el caso continuo); puede verse que siempre se cumple que

$$\text{Tr}(\hat{\rho}) = 1 \quad (\text{ejercicio}).$$

Si el “ensamble” es *puro*, la preparación garantiza la presencia de un único estado, y en particular el operador densidad cumple $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$. Como $\hat{\rho}$ es hermitiano puede diagonalizarse: en el caso de un ensamble puro, la expresión resultante posee un 1 en la diagonal, y el resto de los elementos son nulos. Por el contrario, cuando el ensamble es una *mezcla*, $\hat{\rho}^2 \neq \hat{\rho}$ y la expresión diagonal siempre cuenta con más de un elemento no nulo. En cualquier caso puede verse que en su expresión diagonal los elementos ρ_{ii} son las probabilidades de que el sistema se encuentre en el estado $|i\rangle$ de la base que lo diagonaliza.

Polarización de espines 1/2

Consideremos un conjunto de espines 1/2 sobre el cual deseamos evaluar sus propiedades estadísticamente, es decir, a través de valores medios. Vimos que cualquier operador sobre espinores toma la forma general (5). En el caso del operador densidad para un haz de espines, como $\text{Tr}(\hat{\sigma}_j) = 0$ ($j=x, y, z$), y debe cumplirse $\text{Tr}(\hat{\rho}) = 1$, la expresión más general para $\hat{\rho}$ es

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2} (\hat{I} + \mathbf{b} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}),$$

donde las componentes del vector \mathbf{b} deben ser reales para que $\hat{\rho}$ sea hermitiano. Si elegimos la dirección z de manera que $\mathbf{b} = b\hat{\mathbf{k}}$,

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1+b & 0 \\ 0 & 1-b \end{pmatrix}.$$

Los elementos de la diagonal son probabilidades, de manera que

$$\frac{1 \pm b}{2} \leq 1 \quad \Rightarrow \quad |b| \leq 1.$$

Para que el ensamble se halle en un estado puro debe cumplirse

$$\hat{\rho}^2 = \frac{1}{4} [\hat{I} + 2\mathbf{b} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} + (\mathbf{b} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})(\mathbf{b} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})] = \hat{\rho}.$$

Utilizando la relación (4) para resolver el tercer sumando vemos que

$$\hat{\rho}^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1+b^2}{2} \hat{I} + \mathbf{b} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \right),$$

de modo que el estado será puro cuando $|\mathbf{b}| = 1$.

Para un estado cualquiera, usando que $\text{Tr}(\hat{\sigma}_j \hat{\sigma}_k) = 2\delta_{j,k}$ en virtud de (3), podemos evaluar el *vector polarización* del sistema, definido como el valor de expectación de $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$

$$\langle \hat{\sigma}_j \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{\sigma}_j) = \text{Tr} \left[\frac{1}{2} \left(\hat{I} + b_i \hat{\sigma}_i \right) \hat{\sigma}_j \right] = b_j \quad \Rightarrow \quad \langle \hat{\boldsymbol{\sigma}} \rangle = \mathbf{b}.$$

El grado de polarización entonces está dado directamente por el vector \mathbf{b} : cuando $b = |\mathbf{b}| = 0$, se trata de un haz no polarizado, es decir no hay ninguna preferencia en la orientación de los espines; por el contrario, cuando $b = |\mathbf{b}| = 1$, el haz está completamente polarizado y todos los espines se encuentran en el mismo estado.

La comprensión del concepto de espín y su adecuada descripción han permitido numerosas aplicaciones que llegan hasta la actualidad: grabado de datos en discos rígidos, láseres compactos —permitiendo por ejemplo la cirugía ocular y también la estereotáctica—, relojes atómicos, resonancia magnética nuclear, almacenamiento y lectura de música o datos en CDs, DVDs o memorias USB, relevamiento de pares en el ADN, etc.

2. Suma de momentos angulares (basado en los textos de Shankar, Zettili, Sakurai, etc.)

Hemos visto que cuando tenemos un operador momento angular $\hat{\mathbf{J}}$ y deseamos rotar el sistema bajo estudio un ángulo de magnitud α alrededor de una dirección unitaria $\hat{\boldsymbol{\alpha}}$ ($\boldsymbol{\alpha} = \alpha \hat{\boldsymbol{\alpha}}$), el operador rotación resulta

$$\hat{U}_{\boldsymbol{\alpha}} = e^{-\frac{i}{\hbar} \boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{J}}}. \quad (7)$$

Para cada rotación según $\boldsymbol{\alpha}$ que se requiera, puede construirse un operador rotación acorde con la dimensión $2j+1$ del espacio afectado, que se corresponde con la magnitud j del momento angular, asociada a los autovalores $\hbar^2 j(j+1)$ de \hat{J}^2 . Para el caso particular $s = 1/2$ se trata de un operador en un espacio de dos dimensiones ($2s+1$), y suele notarse como $\mathcal{D}^{(1/2)}$ para diferenciarlo de rotaciones similares en otros espacios de Hilbert

$$\hat{U}_{\boldsymbol{\alpha}} = \cos(\alpha/2) \hat{I} - i \sin(\alpha/2) \hat{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \equiv \mathcal{D}^{(1/2)}(\boldsymbol{\alpha}).$$

Cuando es necesario realizar una rotación similar en otro espacio porque trabajamos con otro momento angular, evidentemente existe también el operador correspondiente. Por ejemplo, si deseamos analizar las rotaciones cuando estudiamos el movimiento de una partícula en un potencial central y nos concentramos en el caso de momento angular orbital $\ell=2$, hay un operador

$$\mathcal{D}^{(2)}(\boldsymbol{\alpha}) = e^{-\frac{i}{\hbar} \boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{L}}}$$

que nos permite concretar esta transformación. $\boldsymbol{\alpha}$ siempre es un vector en \mathbb{R}^3 y lo que cambia en cada situación es $\hat{\mathbf{J}}$, pues en realidad es un vector columna cuyas componentes son los operadores \hat{J}_x , \hat{J}_y y \hat{J}_z , los cuales dependen de la dimensión del espacio de Hilbert en cuestión; es decir

$$\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{J}} = \alpha_x \hat{J}_x + \alpha_y \hat{J}_y + \alpha_z \hat{J}_z$$

es un operador en un espacio de dimensión $2j+1$ (actúa sobre vectores columna de $2j+1$ componentes, donde cada componente corresponde a una de las posibles proyecciones de \hat{J}_z , $m = -j, -j+1, \dots, j-1, j$).

Para un electrón en un potencial central tendremos un momento angular total $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$; aunque no conocemos su forma, queda claro que en este caso el operador (7) debe producir las rotaciones en el espacio vectorial correspondiente. Lo mismo ocurre cuando analizamos la interacción entre dos espines, por ejemplo en una partícula compuesta, donde el espín total será la suma de los espines individuales. Como en cualquier caso $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2$ de suma de momentos angulares, cada operador $\hat{\mathbf{J}}_1$ y $\hat{\mathbf{J}}_2$ actúa sobre un espacio de Hilbert diferente. Podemos pensar al espacio resultante como el producto tensorial de los dos espacios separados

$$\mathcal{H}_{12} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2,$$

y al momento de representar la suma, implícitamente construimos los operadores $\hat{\mathbf{J}}_1$ y $\hat{\mathbf{J}}_2$ para el espacio conjunto como

$$(\hat{\mathbf{J}}_1)_{12} \equiv \hat{\mathbf{J}}_1 \otimes \hat{I}_2 \quad \text{y} \quad (\hat{\mathbf{J}}_2)_{12} \equiv \hat{I}_1 \otimes \hat{\mathbf{J}}_2 ,$$

aunque a menudo simplificamos la notación. Como cada operador actúa sobre el correspondiente espacio de Hilbert, es obvio que

$$[\hat{\mathbf{J}}_1, \hat{\mathbf{J}}_2] = 0 ,$$

con lo cual vemos que se cumplen las relaciones de conmutación para el momento angular total

$$[\hat{J}_j, \hat{J}_k] = i\hbar \varepsilon_{jkl} \hat{J}_l , \quad j, k, l \text{ cualquier componente } x, y, z . \quad (8)$$

Esto significa que el operador $\hat{\mathbf{J}}$ resultante es en efecto un momento angular, y podemos encontrar una base $|jmj_1j_2\rangle$ de autovectores de \hat{J}^2 y \hat{J}_z en el espacio \mathcal{H}_{12} . Sin embargo, la construcción directa es utilizar los autoestados de $\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_2^2$ y \hat{J}_{2z} , cuya estructura de autovalores j_1, m_1, j_2 y m_2 conocemos; armamos entonces los estados

$$|jmj_1j_2\rangle \quad \text{a través de los vectores} \quad |j_1m_1\rangle \otimes |j_2m_2\rangle .$$

Estos estados claramente son autovectores de $\hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}$ con autovalor $\hbar(m_1 + m_2)$, pero no son autoestados de \hat{J}^2 pues $[\hat{J}^2, \hat{J}_{iz}] \neq 0$ (ejercicio). Entonces buscamos una base $|jmj_1j_2\rangle$ que diagonalice también \hat{J}^2 . Tenemos cierto indicio sobre el resultado, ya que los valores extremos para las proyecciones $m = m_1 + m_2$ de \hat{J}_z son $-(j_1 + j_2)$ y $+(j_1 + j_2)$, lo que sugiere un posible resultado para $j = j_1 + j_2$.

2.1. Suma de dos espines 1/2 (Shankar)

Antes de avanzar sobre el caso general, analicemos el caso concreto de suma de dos espines $\hat{\mathbf{S}}_1$ y $\hat{\mathbf{S}}_2$ de magnitud 1/2, es decir, queremos resolver $\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2$, partiendo de la base generada para el espacio producto. Para ello usamos la notación

$$|++\rangle \equiv |+\rangle \otimes |+\rangle , \quad |+-\rangle \equiv |+\rangle \otimes |-\rangle , \quad \text{etc.},$$

es decir, omitimos los índices s_1 y s_2 pues se mantienen constantes en toda la descripción. Tenemos así la base de autovectores de $\hat{S}_1^2, \hat{S}_{1z}, \hat{S}_2^2$ y \hat{S}_{2z} —que ingeniosamente llamamos *base producto*—, y nos interesa cambiar a la base de autovectores de $\hat{S}^2, \hat{S}_z, \hat{S}_1^2$ y \hat{S}_2^2 (*base suma*). *Este cambio de base es esencialmente el problema de sumar momentos angulares.*

Analizando el operador \hat{S}_z (que puede representarse mediante una matriz 4×4), es directo mostrar que

$$\begin{aligned} \hat{S}_z |++\rangle &= (\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}) |++\rangle = +\hbar |++\rangle \\ \hat{S}_z |+-\rangle &= 0 |+-\rangle \\ \hat{S}_z |-+\rangle &= 0 |-+\rangle \\ \hat{S}_z |--\rangle &= -\hbar |--\rangle \end{aligned}$$

Dejando los detalles como ejercicio, vale la pena recordar que aquí \hat{S}_{1z} actúa solo sobre el estado del primer espín, dejando inalterado el segundo, y con \hat{S}_{2z} ocurre algo análogo. Entonces la representación matricial para este operador resulta

$$\hat{S}_z = \hbar \begin{pmatrix} & ++ & +- & -+ & -- \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} .$$

Claramente, el subespacio correspondiente a $m=0$ es degenerado; cualquier combinación lineal $\alpha |+-\rangle + \beta |-+\rangle$ tiene asociado un $m=0$, aun cuando puede tener indefinido su estado respecto de \hat{S}_{1z} y \hat{S}_{2z} (no es autoestado de estos operadores a menos que $\alpha=0$ o $\beta=0$).

Para encontrar la representación matricial de \hat{S}^2 , escribimos primero

$$\hat{S}^2 = (\hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2)^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 .$$

Utilizando las definiciones de los operadores subidor y bajador para cada espín

$$\hat{S}_{1\pm} = \hat{S}_{1x} \pm i\hat{S}_{1y} \quad \text{y} \quad \hat{S}_{2\pm} = \hat{S}_{2x} \pm i\hat{S}_{2y}$$

puede expresarse (ejercicio)

$$\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 = \frac{1}{2} (\hat{S}_{1+}\hat{S}_{2-} + \hat{S}_{1-}\hat{S}_{2+}) + \hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z} .$$

Con estas identidades podemos hallar los elementos de matriz para \hat{S}^2 , mostrando primero que (ejercicio)

$$\hat{S}_{j+} |-\rangle = \hbar |+\rangle \quad \text{y} \quad \hat{S}_{j-} |+\rangle = \hbar |-\rangle .$$

Entonces resulta (ejercicio)

$$\hat{S}^2 = \hbar^2 \begin{pmatrix} ++ & +- & -+ & -- \\ 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} .$$

Nuevamente $m=0$ corresponde a una mezcla de los estados $|+-\rangle$ y $|-\rangle$. Afortunadamente para diagonalizar \hat{S}^2 solo debemos concentrarnos en ese bloque 2×2 , y el cambio de base que resulte mantendrá una expresión diagonal para \hat{S}_z . Se deja entonces como ejercicio la diagonalización de ese bloque, cuyos autovalores resultan $s=1$ y $s=0$, con autovectores respectivos

$$|u_1\rangle = \frac{|+-\rangle + |-\rangle}{\sqrt{2}} \quad \text{y} \quad |u_0\rangle = \frac{|+-\rangle - |-\rangle}{\sqrt{2}} .$$

Quedamos así con tres autovectores de \hat{S}^2 con autovalor $s=1$ ($|++\rangle$, $|--\rangle$ y $(|+-\rangle + |-\rangle)/\sqrt{2}$), por lo que se dice que conforman un *triplete*, y un autovector de \hat{S}^2 con autovalor $s=0$, estado llamado *singlete*.

En este ejemplo efectivamente hemos visto que el problema de sumar momentos angulares se restringió al cambio de la *base producto* $|s_1 m_1 s_2 m_2\rangle$ (autovalores de $\hat{S}_1^2, \hat{S}_{1z}, \hat{S}_2^2$ y \hat{S}_{2z}) a la *base suma* o *base s total* $|s m s_1 s_2\rangle$ ($\hat{S}^2, \hat{S}_z, \hat{S}_1^2$ y \hat{S}_2^2). El explicitar los valores de s_1 y s_2 ayuda a visualizar las dimensionalidades de los espacios involucrados, que deberían ser consistentes; en el caso de dos espines 1/2 que acabamos de ver, la correspondencia entre el espacio producto y el espacio suma suele representarse como

$$\frac{1}{2} \otimes \frac{1}{2} = 1 \oplus 0 .$$

En cualquier suma de momentos angulares la dimensión de ambos espacios resultantes debe concordar; para la suma de dos espines 1/2, la dimensión correspondiente al espacio $\frac{1}{2} \otimes \frac{1}{2}$ es $(2s_1 + 1)(2s_2 + 1) = 4$, mientras que para el espacio $1 \oplus 0$ debemos sumar las dimensiones de los subespacios

$$\sum_{s=0}^1 (2s + 1) = 4 \quad (\text{¡afortunadamente coinciden!}) .$$

Desde el punto de vista de las rotaciones, pasamos de tener dos operadores $\mathcal{D}^{(1/2)}$ a tener un rotador $\mathcal{D}^{(0)}$ y un rotador $\mathcal{D}^{(1)}$. Así es como mediante el cambio de base reducimos las matrices 4×4 que representan estas rotaciones, obteniendo las correspondientes matrices 1×1 y 3×3 ; estas matrices son *irreducibles*, en el sentido de que ya no podemos seguir subdividiendo los subespacios resultantes en partes que no se mezclen bajo rotaciones.

La elección de una u otra base depende del hamiltoniano asociado con el sistema que se desee estudiar. Por ejemplo, si tenemos dos espines no interactuantes bajo la acción de un campo magnético B_o constante según la dirección z

$$\hat{H} = -(\gamma_1 \hat{\mathbf{S}}_1 + \gamma_2 \hat{\mathbf{S}}_2) \cdot \mathbf{B} = -B_o(\gamma_1 \hat{S}_{1z} + \gamma_2 \hat{S}_{2z}) \quad (\gamma_1 \text{ y } \gamma_2 \text{ constantes}) ,$$

la elección obvia es la base producto, que tiene en cuenta por separado \hat{S}_{1z} y \hat{S}_{2z} (salvo que $\gamma_1 = \gamma_2$, en cuyo caso daría igual si tomáramos la base suma, pues involucraríamos los autovalores de \hat{S}_z total). Si en cambio analizamos la interacción dipolar entre dos espines

$$\hat{H} = A \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 = \frac{A}{2} (\hat{S}^2 - \hat{S}_1^2 - \hat{S}_2^2) \quad (A \text{ constante}) ,$$

claramente conviene pasarse a la base suma. Este es el caso de la llamada *interacción hiperfina* entre el protón y el electrón en el átomo de hidrógeno. En ese caso el hamiltoniano total incluye el término de interacción coulombiana más la interacción entre espines. Se deja como ejercicio mostrar que el estado fundamental desdobra su correspondiente energía en un estado singlete con $E_+ = -1\text{Ry} + \hbar^2 A/4$ y un triplete con $E_- = -1\text{Ry} - 3\hbar^2 A/4$.

2.2. Caso general de suma de momentos angulares

Nos abocamos entonces al cambio de base en una situación general, partiendo de la base producto $|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle = |j_1 m_1\rangle \otimes |j_2 m_2\rangle$ hacia la base suma $|j m j_1 j_2\rangle$, conformada por autovectores de $\hat{J}^2, \hat{J}_z, \hat{J}_1^2$

y \hat{J}_z^2 . Sabemos que esta base existe pues se cumplen las relaciones de conmutación (8), y también sabemos que los elementos de la base producto son autovectores de la proyección en z de $\hat{\mathbf{J}}$ total, pues

$$\hat{J}_z |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle = (\hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}) |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle = \hbar(m_1 + m_2) |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle.$$

Vale la pena recordar que \hat{J}_{1z} solo actúa afectando el estado del primer momento angular dejando el segundo inalterado, y algo análogo ocurre con la acción de \hat{J}_{2z} . Entonces conocemos los autovalores $\hbar m$ de \hat{J}_z , donde $m = m_1 + m_2$; como $m_1 = -j_1, -j_1 + 1, \dots, j_1 - 1, j_1$ y $m_2 = -j_2, -j_2 + 1, \dots, j_2 - 1, j_2$, m también tomará, como esperábamos, valores en intervalos de 1 unidad, ya que también sabemos que los autovalores de \hat{J}^2 son $\hbar^2 j(j+1)$ con $j \geq 0$ entero o semientero, y que debe cumplirse

$$m = -j, -j+1, \dots, j-1, j.$$

Salvo en los casos extremos $m_1 = -j_1, m_2 = -j_2$ o $m_1 = +j_1, m_2 = +j_2$, habrá degeneración para cada valor de $m = m_1 + m_2$, ya que varios pares (m_1, m_2) pueden sumar el mismo resultado; por ejemplo, para el caso $m = j_1 + j_2 - 2$, ese valor se genera con los pares $(j_1, j_2 - 2)$, $(j_1 - 1, j_2 - 1)$ y $(j_1 - 2, j_2)$. Por otro lado los casos extremos proveen valores $m = -(j_1 + j_2)$ y $m = +(j_1 + j_2)$, de modo que sabemos que un valor posible para j es $j_1 + j_2$, y además, que ése es el valor máximo posible, pues de otro modo deberían existir las correspondientes proyecciones m .

Además sabemos que en los casos en los que \hat{J}_z está degenerado es necesario el cambio de base, ya que \hat{J}^2 no puede ser diagonal: los $|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle$ son autovectores de $\hat{J}_{\ell z}$, que son operadores que no conmutan con \hat{J}^2 . Planteemos entonces el cambio de base, expresando los vectores de la base suma $|j, m\rangle$ en términos de los elementos de la base producto $|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle^\dagger$

$$\begin{aligned} |j, m\rangle &= \left(\sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle \langle j_1, j_2; m_1, m_2| \right) |j, m\rangle \\ &= \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j, m\rangle |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle. \end{aligned}$$

Los *coeficientes de Clebsch-Gordan* $\langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j, m\rangle$ definen entonces la matriz de cambio de base. Pronto veremos que estos coeficientes pueden tomarse todos reales, por lo que la matriz es unitaria y real, es decir ortogonal

$$\langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j, m\rangle = \langle j, m | j_1, j_2; m_1, m_2\rangle.$$

La relación de ortonormalización para los coeficientes de Clebsch-Gordan (CG)

$$\sum_{m_1, m_2} \langle j', m' | j_1, j_2; m_1, m_2\rangle \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j, m\rangle = \delta_{j', j} \delta_{m', m}$$

no es otra cosa que la ortonormalización de la base suma, pues el miembro de la izquierda es $\langle j', m' | j, m\rangle$. Como los CG son reales, podemos escribir esta relación como

$$\sum_{m_1, m_2} \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j', m'\rangle \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j, m\rangle = \delta_{j', j} \delta_{m', m}.$$

En particular,

$$\sum_{m_1, m_2} \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j, m\rangle^2 = 1.$$

Muchos de los CG se anulan, ya que deben cumplirse ciertos requisitos relacionados con el problema concreto que estamos tratando. Por ejemplo, como $\hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}$ se cumple que $(\hat{J}_z - \hat{J}_{1z} - \hat{J}_{2z}) |j, m\rangle = 0$; al proyectar hacia la derecha sobre $\langle j_1, j_2; m_1, m_2|$ obtenemos

$$\langle j_1, j_2; m_1, m_2 | (\hat{J}_z - \hat{J}_{1z} - \hat{J}_{2z}) |j, m\rangle = (m - m_1 - m_2) \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j, m\rangle = 0.$$

Es decir los CG valen cero a menos que $m = m_1 + m_2$; por supuesto, esto coincide con nuestras conclusiones previas acerca de la relación entre los autovalores m_1, m_2 y m .

Volvamos ahora a la dimensionalidad del espacio suma. Obviamente no puede existir un único valor de $j = j_1 + j_2$, pues la dimensión correspondiente a los kets de este subespacio es $2(j_1 + j_2) + 1$, y en general es menor que $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ (faltan $4j_1 j_2$ dimensiones). Además vimos que los valores de $j < j_1 + j_2$ están

[†]Explicitamos los valores de j_1 y j_2 solo en los elementos de la base producto. Recordemos que estos permanecen constantes, pero los mantenemos presentes en la notación para enfatizar la dimensionalidad del espacio en que trabajamos.

degenerados, y como las proyecciones correspondientes saltan de a 1, es de esperar que j también vaya bajando de a 1. Para encontrar cuál es el valor de j_{\min} imponemos que la dimensión de los espacios generados por ambas bases coincida, es decir

$$(2j_1 + 1)(2j_2 + 1) = \sum_{j=j_{\min}}^{j_1+j_2} (2j + 1) = (j_1 + j_2)(j_1 + j_2 + 2) - j_{\min}^2 + 1 .$$

Queda como ejercicio demostrar esta última igualdad, utilizando por ejemplo la relación $\sum_{n=1}^N n = N(N+1)/2$, y teniendo cuidado de considerar también el caso de j_1+j_2 semientero. Se obtiene entonces la condición

$$j_{\min}^2 = (j_1 - j_2)^2 \quad \Rightarrow \quad j_{\min} = |j_1 - j_2| ,$$

o lo que es lo mismo

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2 .$$

En la literatura suele aludirse a esta condición como desigualdad triangular, ya que tiene reminiscencias de la inecuación que utilizamos al considerar la suma de dos vectores (representados en este caso por j_1 y j_2 , asociados con $|\hat{J}_1\rangle$ y $|\hat{J}_2\rangle$). De este modo queda garantizado que en la transformación

$$j_1 \otimes j_2 = (j_1 + j_2) \oplus (j_1 + j_2 - 1) \oplus \cdots \oplus (|j_1 - j_2| + 1) \oplus |j_1 - j_2|$$

la dimensión de los espacios vectoriales generados coincide. Dicho de otro modo, los valores posibles para j total son entonces

$$j = |j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \dots, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 .$$

Por lo tanto los CG serán distintos de cero solo cuando simultáneamente se cumpla

$$m = m_1 + m_2 \quad \text{y} \quad |j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2 .$$

Estas condiciones se conocen como *reglas de selección* para los CG.

Como ya dijimos, los casos extremos para los autovalores de \hat{J}_z se dan para $m_1 = j_1, m_2 = j_2$ o $m_1 = -j_1, m_2 = -j_2$; los autovalores resultantes son $m = j$ o $m = -j$ respectivamente, correspondientes a $j = j_1 + j_2$. La relación entre los elementos de la base correspondientes al espacio suma y el espacio producto es unívoca, ya que en estos casos no hay degeneración, es decir

$$\begin{aligned} |(j_1 + j_2), (j_1 + j_2)\rangle &= |j_1, j_2; j_1, j_2\rangle \\ (|j, m\rangle) & \quad (|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle) \\ |(j_1 + j_2), -(j_1 + j_2)\rangle &= |j_1, j_2; -j_1, -j_2\rangle , \end{aligned}$$

o equivalentemente, en términos de los CG,

$$\langle j_1, j_2; j_1, j_2 | (j_1 + j_2), (j_1 + j_2) \rangle = 1 \quad \text{y} \quad \langle j_1, j_2; -j_1, -j_2 | (j_1 + j_2), -(j_1 + j_2) \rangle = 1 .$$

El hecho de conocer estos elementos para los valores extremos de m nos invita a buscar una relación de recurrencia, la cual permitiría obtener los otros CG a partir de estos. Los operadores

$$\hat{J}_{\pm} = \hat{J}_{1\pm} + \hat{J}_{2\pm}$$

se presentan como una gran opción, ya que a través de esta identidad conocemos su efecto sobre los elementos de la base producto y de la base suma. Podemos calcular en general los elementos $\langle j_1, j_2; m_1, m_2 | \hat{J}_{\pm} | j, m \rangle$ si hacemos actuar \hat{J}_{\pm} hacia la derecha,

$$\hat{J}_{\pm} | j, m \rangle = \hbar \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} | j, m \pm 1 \rangle ,$$

y el resultado debe ser idéntico al obtenido al aplicar $\hat{J}_{1\pm} + \hat{J}_{2\pm}$ hacia la izquierda, teniendo en cuenta que en este caso debemos tomar $(\hat{J}_{1\pm} + \hat{J}_{2\pm})^\dagger = \hat{J}_{1\mp} + \hat{J}_{2\mp}$. Así, recordando que cada operador actúa sobre el espacio de Hilbert respectivo, obtenemos

$$\langle j_1, j_2; m_1, m_2 | \hat{J}_{\pm} | j, m \rangle = \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | (\hat{J}_{1\pm} + \hat{J}_{2\pm}) | j, m \rangle \quad \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j, m \pm 1 \rangle &= \sqrt{(j_1 \pm m_1)(j_1 \mp m_1 + 1)} \langle j_1, j_2; m_1 \mp 1, m_2 | j, m \rangle + \\ &+ \sqrt{(j_2 \pm m_2)(j_2 \mp m_2 + 1)} \langle j_1, j_2; m_1, m_2 \mp 1 | j, m \rangle . \end{aligned} \quad (9)$$

Estas relaciones de recurrencia para los coeficientes de Clebsch-Gordan, junto a la condición de normalización, permiten obtener todos los CG.

Por ejemplo, tomemos el caso $m_1 = j_1$ y $m = j$. Los CG que no se anulan en la relación de recurrencia son solo aquellos para los que $m_1 + m_2 = m \pm 1$, de modo que utilizando los signos de la línea inferior de (9) obtenemos (ejercicio)

$$\sqrt{2j} \langle j_1, j_2; j_1, (j - j_1 - 1) | j, j - 1 \rangle = 0 + \sqrt{(j_2 - j + j_1 + 1)(j_2 + j - j_1)} \langle j_1, j_2; j_1, (j - j_1) | j, j \rangle .$$

Vemos que conociendo $\langle j_1, j_2; j_1, (j - j_1) | j, j \rangle$ (por ejemplo, en el caso extremo $j = j_1 + j_2$) podemos obtener $\langle j_1, j_2; j_1, (j - j_1 - 1) | j, j - 1 \rangle$. De manera similar, podemos tomar $m_1 = j_1$ y $m = j - 1$, considerando ahora los signos de la línea superior de (9), es decir $m_2 = j - j_1$; entonces resulta la relación

$$\begin{aligned} \sqrt{2j} \langle j_1, j_2; j_1, (j - j_1) | j, j \rangle &= \sqrt{2j_1} \langle j_1, j_2; (j_1 - 1), (j - j_1) | j, j - 1 \rangle + \\ &+ \sqrt{(j_2 + j - j_1)(j_2 - j + j_1 + 1)} \langle j_1, j_2; j_1, (j - j_1 - 1) | j, j - 1 \rangle . \end{aligned}$$

Esta igualdad permite obtener $\langle j_1, j_2; (j_1 - 1), (j - j_1) | j, j - 1 \rangle$ a partir de los coeficientes $\langle j_1, j_2; j_1, (j - j_1) | j, j \rangle$ y $\langle j_1, j_2; j_1, (j - j_1 - 1) | j, j - 1 \rangle$. Con esta secuencia entonces podemos hallar todos los CG correspondientes a cada valor de j a partir solamente de $\langle j_1, j_2; j_1, (j - j_1) | j, j \rangle$.

Veamos ahora cuántos CG participan en la construcción del estado $|j, j\rangle$. Para ello notemos que el máximo valor de $m_1 = j_1$ se corresponde con $m_2 = j - j_1$; para $m_1 = j_1 - 1$ se asocia $m_2 = j - j_1 + 1$, y así hasta llegar al máximo valor que puede tomar $m_2 = j_2$, con lo cual $m_1 = j - j_2$. Podría haber entonces $j_1 - (j - j_2) + 1 = j_1 + j_2 - j + 1$ CG no nulos; sin embargo, al utilizar la relación (9) con los signos de la línea superior y $m = j$ (un caso extremo) se obtiene

$$0 = \sqrt{(j_1 + m_1)(j_1 - m_1 + 1)} \langle j_1, j_2; m_1 - 1, m_2 | j, j \rangle + \sqrt{(j_2 + m_2)(j_2 - m_2 + 1)} \langle j_1, j_2; m_1, m_2 - 1 | j, j \rangle ,$$

es decir

$$\langle j_1, j_2; m_1 - 1, m_2 | j, j \rangle = - \sqrt{\frac{(j_2 + m_2)(j_2 - m_2 + 1)}{(j_1 + m_1)(j_1 - m_1 + 1)}} \langle j_1, j_2; m_1, m_2 - 1 | j, j \rangle .$$

La raíz de la derecha nunca se anula ni diverge: si (para $m_1 = j_1$) vale $\langle j_1, j_2; j_1, j - j_1 | j, j \rangle = 0$, entonces también $\langle j_1, j_2; j_1 - 1, j - j_1 + 1 | j, j \rangle = 0$, y por lo tanto todos los CG asociados a $|j, j\rangle$ serían nulos, lo cual es absurdo pues el estado $|j, j\rangle$ es necesario para completar el subespacio de Hilbert correspondiente. Por lo tanto para todos los CG con $m = j$ se cumple

$$\langle j_1, j_2; m_1, j - m_1 | j, j \rangle \neq 0 \quad (j - j_2 \leq m_1 \leq j_1) .$$

Vemos que las relaciones de recurrencia involucran siempre coeficientes reales, con lo cual solo hay una fase arbitraria común a todos los elementos del subespacio j ; por convención se toma siempre $\langle j_1, j_2; j_1, j - j_1 | j, j \rangle$ real y positivo. De este modo vemos entonces que todos los CG $\langle j_1, j_2; m_1, j - m_1 | j, j \rangle$ son números reales, como habíamos anticipado más arriba; la relación anterior nos permite también notar que su signo es $(-1)^{j_1 - m_1}$.

Hay muchas relaciones que pueden derivarse a partir de (9), como por ejemplo (ejercicio)

$$\langle j_1, j_2; j_1, (j_2 - 1) | (j_1 + j_2), (j_1 + j_2 - 1) \rangle = \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} ,$$

y también, como era de esperar (¿por qué?)

$$\langle j, 0; m, 0 | j, m \rangle = 1 .$$

Todas estas relaciones implican (aunque no lo probemos aquí)

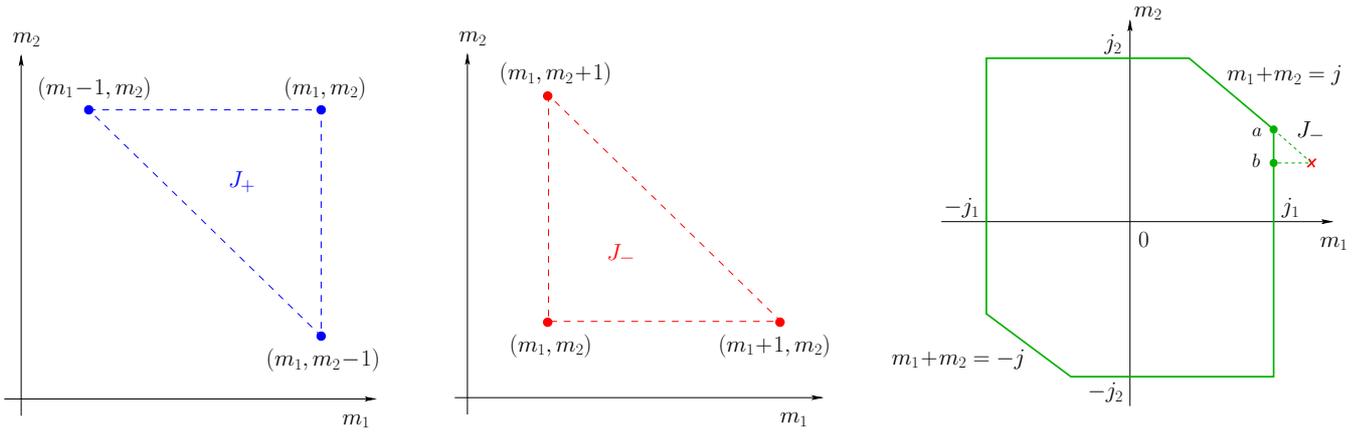
$$\langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j, m \rangle = (-1)^{j - j_1 - j_2} \langle j_2, j_1; m_2, m_1 | j, m \rangle ,$$

y por ende

$$\langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j, m \rangle = (-1)^{j - j_1 - j_2} \langle j_1, j_2; -m_1, -m_2 | j, -m \rangle = \langle j_2, j_1; -m_2, -m_1 | j, -m \rangle .$$

Entonces no es necesario calcular todos los CG, sino solo aquellos con $m \geq 0$, aprovechando las simetrías señaladas.

Al momento de utilizar la relación de recurrencia (9) es conveniente tener claro en qué dirección orientar la estrategia. Para ello es preciso visualizar cuál es el resultado luego de aplicar \hat{J}_+ o \hat{J}_- ; una forma de hacerlo es inspeccionar la situación en el plano $m_1 - m_2$, notando que la acción de \hat{J}_+ relaciona el CG que involucra a (m_1, m_2) con los CG que tienen $(m_1 - 1, m_2)$ y $(m_1, m_2 - 1)$, mientras que \hat{J}_- asocia el CG con (m_1, m_2) a los CG con $(m_1 + 1, m_2)$ y $(m_1, m_2 + 1)$. Esta visualización nos indica hacia dónde plantear la búsqueda cuando ya conocemos algún CG, desplazándonos en el plano $m_1 - m_2$ en pasos de a 1. Por ejemplo si analizamos cierto valor de j , sabemos que debe cumplirse que $|m_1| \leq j_1$, $|m_2| \leq j_2$ y $-j \leq m_1 + m_2 \leq +j$, es decir, dentro del



polígono señalado en la figura. Supongamos que el CG conocido corresponde al punto a ; es conveniente relacionarlo con un solo coeficiente desconocido, por ejemplo b , de modo que lo más adecuado en este caso es utilizar la relación (9) correspondiente a \hat{J}_- , porque en ese caso conectamos con el punto deseado y también con otro punto fuera del área permitida, es decir un CG que se anula. Así podemos continuar conectando con puntos individuales desconocidos hasta completar el conjunto de coeficientes deseados.

Un ejemplo de la aplicación de esta estrategia es el caso en que se suma el momento angular orbital \hat{L} de un electrón y su momento angular intrínseco \hat{S}

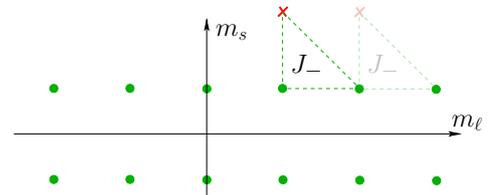
$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S},$$

que es un caso sumamente relevante en física atómica. Tomamos $j_1 = \ell (\geq 0)$, $m_1 = m_\ell$, $j_2 = s = 1/2$ y $m_2 = m_s = \pm 1/2$. Los valores permitidos para los autovalores de \hat{J}^2 son

$$j = \ell \pm \frac{1}{2} \quad \text{si } \ell > 0 \quad \text{o} \quad j = \frac{1}{2} \quad \text{si } \ell = 0.$$

En notación espectroscópica debe agregarse ahora el valor del j resultante, ya que tenemos dos resultados posibles para cada $\ell \neq 0$; por ejemplo los estados con $\ell = 1$ se subdividen en $p_{1/2}$ y $p_{3/2}$.

En el plano m_ℓ - m_s los sitios disponibles se distribuyen en dos filas como en la figura: la superior con $m_s = 1/2$ y la inferior con $m_s = -1/2$. Concentrándonos en el caso $j = \ell + 1/2$, en virtud de que m_s no puede ser mayor que $1/2$, podemos utilizar \hat{J}_- , de modo que recorremos la fila superior (con $m_s = 1/2$). Omitiendo en la notación $j_1 = \ell$ y $j_2 = 1/2$ en los CG, consideramos la relación de recurrencia (9) sustituyendo $m \rightarrow m-1$, y luego tomando $m_\ell = m-1/2$



$$\begin{aligned} \sqrt{\left(\ell + \frac{1}{2} + m + 1\right) \left(\ell + \frac{1}{2} - m\right)} \left\langle m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \left| \ell + \frac{1}{2}, m \right\rangle \right. \\ = \sqrt{\left(\ell - m + \frac{1}{2}\right) \left(\ell + m + \frac{1}{2}\right)} \left\langle m + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \left| \ell + \frac{1}{2}, m + 1 \right\rangle \right. \end{aligned}$$

De este modo, nos desplazamos asociando el CG con $m_\ell = m-1/2$ con el de $m_\ell = m+1/2$, obteniendo sucesivamente

$$\begin{aligned} \left\langle m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \left| \ell + \frac{1}{2}, m \right\rangle \right. &= \sqrt{\frac{\ell + m + 1/2}{\ell + m + 3/2}} \left\langle m + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \left| \ell + \frac{1}{2}, m + 1 \right\rangle \right. \\ &= \sqrt{\frac{\ell + m + 1/2}{\ell + m + 3/2}} \sqrt{\frac{\ell + m + 3/2}{\ell + m + 5/2}} \left\langle m + \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \left| \ell + \frac{1}{2}, m + 2 \right\rangle \right. \end{aligned}$$

Continuamos con esta asociación hasta el valor máximo $m_\ell = \ell$

$$\left\langle m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \left| \ell + \frac{1}{2}, m \right\rangle \right. = \sqrt{\frac{\ell + m + 1/2}{2\ell + 1}} \left\langle \ell, \frac{1}{2} \left| \ell + \frac{1}{2}, \ell + \frac{1}{2} \right\rangle \right. .$$

Como discutimos más arriba, el CG de la derecha es 1, de modo que

$$\left\langle m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \left| \ell + \frac{1}{2}, m \right\rangle \right. = \sqrt{\frac{\ell + m + 1/2}{2\ell + 1}} .$$

Finalmente podemos construir los espinores autofunciones de \hat{J}^2 y \hat{J}_z con autovalores $m = m_\ell + m_s$ y $j = \ell \pm 1/2$

$$\mathcal{Y}_\ell^{\ell \pm 1/2, m}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\ell+1}} \begin{pmatrix} \pm \sqrt{\ell \pm m + 1/2} Y_\ell^{m-1/2}(\theta, \varphi) \\ \sqrt{\ell \mp m + 1/2} Y_\ell^{m+1/2}(\theta, \varphi) \end{pmatrix}.$$

Por construcción, estas *funciones espín-angulares* son autofunciones de \hat{J}^2 , \hat{L}^2 , \hat{S}^2 y \hat{J}_z , con autovalores respectivos $\hbar^2 j(j+1)$, $\hbar^2 \ell(\ell+1)$, $3\hbar^2/4$ y $\hbar m$. También son autofunciones de $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$, ya que

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

El *acoplamiento espín-órbita* $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ es muy importante en la descripción atómica, ya que aparece en el hamiltoniano reflejando la interacción entre el momento magnético asociado con el momento angular orbital $\boldsymbol{\mu}_L$ de los electrones y el momento magnético intrínseco $\boldsymbol{\mu}_s$ de los mismos. Denotando $|n\ell jm\rangle$ a las funciones resultantes $R_{n\ell}(r) \mathcal{Y}_\ell^{\ell \pm 1/2, m}(\theta, \varphi)$, puede mostrarse que (ejercicio)

$$\langle n\ell jm | \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | n\ell jm \rangle = \begin{cases} \frac{\ell \hbar^2}{2} & \text{si } j = \ell + \frac{1}{2} \\ -\frac{(\ell+1)\hbar^2}{2} & \text{si } j = \ell - \frac{1}{2} \end{cases}$$

La relación de recurrencia (9) no es otra cosa que la aplicación de los operadores \hat{J}_\pm según nuestra conveniencia. En algunas ocasiones no se justifica pensar en los CG sino directamente asociar los elementos de la base suma y producto mediante la acción de estos operadores. Veamos el caso concreto de la suma de dos momentos angulares de magnitud 1 ($j_1 = j_2 = 1$), prescindiendo del uso de los CG. El espacio \mathcal{H}_{12} resultante tiene 9 dimensiones ($3 \times 3 = 5 + 3 + 1$), y suponemos conocida la base producto $|m_1, m_2\rangle$ (como antes, omitimos j_1 y j_2 en la notación), con $m_i = +1, 0, -1$; nos interesa expandir en términos de esta base a los elementos de la base suma $|j, m\rangle$ (autovectores de \hat{J}^2 y \hat{J}_z). Lo primero que establecemos es el caso extremo

$$|2, 2\rangle = |1, 1; 1, 1\rangle \quad (\text{y del mismo modo anticipamos el } |2, -2\rangle).$$

Aplicando \hat{J}_- obtenemos

$$|2, 1\rangle = \frac{1}{2\hbar} \hat{J}_- |2, 2\rangle = \frac{1}{2\hbar} (\hat{J}_{1-} + \hat{J}_{2-}) |1, 1; 1, 1\rangle = \frac{1}{2\hbar} [\hbar\sqrt{2} |1, 1; 0, 1\rangle + \hbar\sqrt{2} |1, 1; 1, 0\rangle],$$

de donde

$$|2, 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1, 1; 0, 1\rangle + |1, 1; 1, 0\rangle).$$

De manera similar, aplicando sucesivamente \hat{J}_- a esta expresión resulta

$$\begin{aligned} |2, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (|1, 1; 1, -1\rangle + 2|1, 1; 0, 0\rangle + |1, 1; -1, 1\rangle) \\ |2, -1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|1, 1; 0, -1\rangle + |1, 1; -1, 0\rangle) \\ |2, -2\rangle &= |1, 1; -1, -1\rangle, \end{aligned}$$

completando así el subespacio $j = 2$. Para el caso $j = 1$ comenzamos con el mayor valor de m , es decir el elemento $|1, 1\rangle$; los únicos sumandos que pueden contribuir deben cumplir $m_1 + m_2 = 1$, por lo tanto

$$|1, 1\rangle = \alpha |1, 1; 1, 0\rangle + \beta |1, 1; 0, 1\rangle.$$

Como los elementos de la base suma deben ser ortogonales, buscamos entre el subespacio de $j = 2$ un estado donde intervengan estos elementos de la base producto; en este caso

$$\langle 2, 1 | 1, 1 \rangle = 0 \quad \Rightarrow \quad \alpha + \beta = 0.$$

Recordando que estos coeficientes son reales, y que la convención es elegir $\alpha > 0$, resulta

$$|1, 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1, 1; 1, 0\rangle - |1, 1; 0, 1\rangle)$$

(como mostramos arriba, ninguno de los coeficientes se anula.) Al igual que en el caso anterior, aplicamos \hat{J}_- para obtener los otros elementos de este subespacio, con lo cual

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1, 1; 1, -1\rangle - |1, 1; -1, 1\rangle) \quad \text{y} \quad |1, -1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1, 1; 0, -1\rangle - |1, 1; -1, 0\rangle).$$

(Vale la pena notar que en la expansión del $|1, 0\rangle$ no interviene el $|1, 1; 0, 0\rangle$, o lo que es lo mismo, se anula el CG $\langle 1, 1; 0, 0 | 1, 0\rangle$.)

Para el subespacio $j=0$, construimos de manera similar el único estado

$$|0, 0\rangle = a|1, 1; 1, -1\rangle + b|1, 1; 0, 0\rangle + c|1, 1; -1, 1\rangle.$$

Imponiendo que el $|2, 0\rangle$ y el $|1, 0\rangle$ deben ser ortogonales al $|0, 0\rangle$ se obtiene $a=c=-b > 0$, de modo que

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|1, 1; 1, -1\rangle - |1, 1; 0, 0\rangle + |1, 1; -1, 1\rangle).$$

2.3. Momento angular y rotaciones (Sakurai-Shankar-Zettili)

Habíamos visto que un *operador escalar* \hat{A} es aquel que se mantiene invariante ante rotaciones: al rotar cualquier estado $|\varphi\rangle$ hacia $|\varphi_R\rangle = \hat{U}_\alpha |\varphi\rangle$, el valor de expectación de \hat{A} es el mismo en ambos estados:

$$\langle \varphi | \hat{A} | \varphi \rangle = \langle \varphi_R | \hat{A} | \varphi_R \rangle = \langle \varphi | \hat{U}_\alpha^\dagger \hat{A} \hat{U}_\alpha | \varphi \rangle,$$

de manera que debe cumplirse $\hat{U}_\alpha^\dagger \hat{A} \hat{U}_\alpha = \hat{A}$. Al aplicar una rotación infinitesimal se obtiene una forma equivalente de definir un operador escalar, a través de la nulidad de los conmutadores con el momento angular del espacio sobre el que actúa

$$[\hat{J}_\ell, \hat{A}] = 0 \quad \ell = x, y, z,$$

o lo que es lo mismo,

$$[\hat{J}_\pm, \hat{A}] = 0 \quad \text{y} \quad [\hat{J}_z, \hat{A}] = 0.$$

Un *operador vectorial* $(\hat{V}_x, \hat{V}_y, \hat{V}_z)$ se transforma como un vector (de \mathbb{R}^3) ante rotaciones

$$\hat{V}_i \rightarrow \hat{U}_\alpha^\dagger \hat{V}_i \hat{U}_\alpha = \sum_j R_{ij}(\alpha) \hat{V}_j, \quad (10)$$

donde $R(\alpha)$ es la conocida matriz 3×3 de rotación en 3 dimensiones. Esto es equivalente a imponer que los valores de expectación de las \hat{V}_i se transformen como un vector, es decir

$$\langle \varphi_R | \hat{V}_i | \varphi_R \rangle = \sum_j R_{ij} \langle \varphi | \hat{V}_j | \varphi \rangle.$$

También en este caso disponemos de una alternativa para verificar si un operador es vectorial, a través de las relaciones de conmutación con las componentes del momento angular

$$[\hat{V}_j, \hat{J}_k] = i\hbar \sum_\ell \varepsilon_{j k \ell} \hat{V}_\ell.$$

En caso de realizar una rotación opuesta $(-\alpha)$, el operador inverso se representa a través de $R^{-1} = R^T$, ya que la matriz R es unitaria y real. Este proceso es equivalente a una *rotación pasiva*, en la cual, en lugar de pensar en la rotación del sistema físico, se rota el sistema de referencia una magnitud α ; en ese caso debemos sustituir \hat{U}_α por \hat{U}_α^\dagger en (10), es decir

$$\hat{U}_\alpha \hat{V}_i \hat{U}_\alpha^\dagger = \sum_j R_{ji}(\alpha) \hat{V}_j;$$

vemos que entonces la suma se realiza sobre el primer índice de $R(\alpha)$, correspondiendo a los elementos de R^T (esto es equivalente a rotar los elementos de la base en α).

Antes de detenernos en los detalles de estas notaciones y la generalización a otros casos, repasemos algunos aspectos referidos a las rotaciones en \mathbb{R}^3 . En primer lugar es importante recordar que la aplicación de sucesivas rotaciones *depende del orden* en que actúan. Por ejemplo, con respecto a los ejes cartesianos que escojamos, es fácil convencerse de que una rotación $R(\alpha = \pi/2 \hat{\mathbf{k}})$ alrededor del eje z seguida de una rotación $R(\alpha = \pi/2 \hat{\mathbf{i}})$ alrededor del eje x no resulta equivalente a una rotación $R(\pi/2 \hat{\mathbf{i}})$ seguida de $R(\pi/2 \hat{\mathbf{k}})$.

En el contexto de la mecánica cuántica, nos interesa relacionar las matrices de rotación $R(\boldsymbol{\alpha})$ en \mathbb{R}^3 con los operadores $\mathcal{D}^{(j)}(\boldsymbol{\alpha})$ que producen rotaciones en los vectores de estado del operador momento angular correspondiente, en particular sus autovectores $|j, m\rangle$. Analizando el efecto sucesivo de rotaciones infinitesimales

$$\mathcal{D}^{(j)}(\delta\boldsymbol{\alpha}) = \hat{I} - i \frac{\delta\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{J}}}{\hbar},$$

es posible determinar las diferencias que se suscitan al aplicar en diferente orden rotaciones de magnitud ε pequeño, $R(\varepsilon\hat{\mathbf{i}})$ y $R(\varepsilon\hat{\mathbf{j}})$: si bien no detallaremos el procedimiento aquí, las relaciones de conmutación de las componentes del operador momento angular pueden asociarse con el efecto de ese cambio en el orden de aplicación de rotaciones sucesivas. Para ello es necesario postular entonces que las matrices de rotación $\mathcal{D}(\boldsymbol{\alpha})$ satisfacen las mismas *propiedades de grupo (no abeliano)* que las matrices R :

$$\text{Identidad: } R(\boldsymbol{\alpha})\mathbb{I} = R(\boldsymbol{\alpha}) \Rightarrow \mathcal{D}(\boldsymbol{\alpha})\mathcal{I} = \mathcal{D}(\boldsymbol{\alpha})$$

$$\text{Cierre: } R(\boldsymbol{\alpha})R(\boldsymbol{\beta}) = R(\boldsymbol{\gamma}) \Rightarrow \mathcal{D}(\boldsymbol{\alpha})\mathcal{D}(\boldsymbol{\beta}) = \mathcal{D}(\boldsymbol{\gamma})$$

$$\text{Inversas: } R(\boldsymbol{\alpha})R^{-1}(\boldsymbol{\alpha}) = \mathbb{I} \Rightarrow \mathcal{D}(\boldsymbol{\alpha})\mathcal{D}^{-1}(\boldsymbol{\alpha}) = \mathcal{I}$$

$$\text{Asociatividad: } R(\boldsymbol{\alpha})[R(\boldsymbol{\beta})R(\boldsymbol{\gamma})] = [R(\boldsymbol{\alpha})R(\boldsymbol{\beta})]R(\boldsymbol{\gamma}) = R(\boldsymbol{\alpha})R(\boldsymbol{\beta})R(\boldsymbol{\gamma}) \Rightarrow \\ [\mathcal{D}(\boldsymbol{\alpha})\mathcal{D}(\boldsymbol{\beta})]\mathcal{D}(\boldsymbol{\gamma}) = \mathcal{D}(\boldsymbol{\alpha})[\mathcal{D}(\boldsymbol{\beta})\mathcal{D}(\boldsymbol{\gamma})] = \mathcal{D}(\boldsymbol{\alpha})\mathcal{D}(\boldsymbol{\beta})\mathcal{D}(\boldsymbol{\gamma})$$

Rotaciones de Euler

Regresamos a los añorados ángulos de Euler, después de tantas gratificaciones en mecánica clásica. Para compatibilizar la notación con todos los textos la mecánica cuántica, rotamos un primer ángulo ϕ alrededor del eje z , luego un ángulo θ *alrededor del eje x_2 (o y') solidario al sistema rotado* para inclinar el eje z , y finalmente rotamos un ángulo ψ alrededor del eje x_3 (o z'). En términos de las matrices de rotación, tenemos

$$R(\phi, \theta, \psi) \equiv R(\psi \hat{\mathbf{e}}_3) R(\theta \hat{\mathbf{e}}_2) R(\phi \hat{\mathbf{k}}).$$

En el desarrollo que sigue no es conveniente considerar rotaciones en torno de los ejes solidarios al sistema, sino al sistema fijo. Analizando los efectos de cada rotación, es directo mostrar (ejercicio) que

$$R(\theta \hat{\mathbf{e}}_2) = R(\phi \hat{\mathbf{k}}) R(\theta \hat{\mathbf{j}}) R^{-1}(\phi \hat{\mathbf{k}}),$$

considerando el resultado de cada una de estas transformaciones. Del mismo modo, la última rotación (ψ) incorporada arriba en torno del eje x_3 solidario al sistema puede expresarse en términos de rotaciones con respecto a los ejes fijos (ejercicio), de modo que

$$R(\psi \hat{\mathbf{e}}_3) = R(\theta \hat{\mathbf{e}}_2) R(\psi \hat{\mathbf{k}}) R^{-1}(\theta \hat{\mathbf{e}}_2).$$

Reuniendo toda esta información demostramos entonces que (ejercicio)

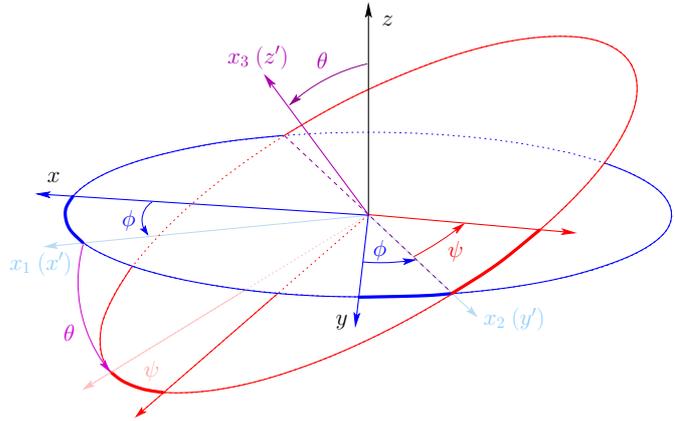
$$R(\phi, \theta, \psi) = R(\phi \hat{\mathbf{k}}) R(\theta \hat{\mathbf{j}}) R(\psi \hat{\mathbf{k}}).$$

Veamos el ejemplo de espín 1/2, donde para cualquier rotación de magnitud φ tenemos la expresión compacta

$$\hat{U}_\varphi = e^{-i\frac{\varphi}{2}\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}} = \cos(\varphi/2) \hat{I} - i \sin(\varphi/2) \hat{\boldsymbol{\phi}} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}},$$

de modo que al explicitar la rotación asociada a $R(\alpha, \beta, \gamma)$ arbitraria en el espacio $j = 1/2$ tenemos

$$\begin{aligned} \mathcal{D}^{(1/2)}(\alpha, \beta, \gamma) &= \mathcal{D}^{(1/2)}(\alpha \hat{\mathbf{k}}) \mathcal{D}^{(1/2)}(\beta \hat{\mathbf{j}}) \mathcal{D}^{(1/2)}(\gamma \hat{\mathbf{k}}) \\ &= e^{-i\frac{\alpha}{2}\hat{\sigma}_z} e^{-i\frac{\beta}{2}\hat{\sigma}_y} e^{-i\frac{\gamma}{2}\hat{\sigma}_z} \\ &= \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\alpha}{2}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\alpha}{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \frac{\beta}{2} & -\text{sen} \frac{\beta}{2} \\ \text{sen} \frac{\beta}{2} & \cos \frac{\beta}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\gamma}{2}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\gamma}{2}} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (11)$$



Vemos que la matriz [intermedia](#) de (11) es real, lo cual surge de haber elegido el eje x_2 (y') para el segundo ángulo de rotación en el esquema de arriba, lo que evita ciertas complicaciones en las cuentas —justificando ese cambio respecto del enfoque que hacíamos en Mecánica Clásica. Resolviendo el producto de matrices en el orden que prefiramos, llegamos a la *representación matricial irreducible* para el operador de rotación

$$\mathcal{D}^{(1/2)}(\alpha, \beta, \gamma) = \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\alpha+\gamma}{2}} \cos \frac{\beta}{2} & -e^{-i\frac{\alpha-\gamma}{2}} \sin \frac{\beta}{2} \\ e^{i\frac{\alpha-\gamma}{2}} \sin \frac{\beta}{2} & e^{i\frac{\alpha+\gamma}{2}} \cos \frac{\beta}{2} \end{pmatrix}.$$

Los elementos de estas “*matrices de Wigner*”, también llamados “*funciones de Wigner*”, se evalúan como es habitual

$$\mathcal{D}_{m'm}^{(1/2)}(\alpha, \beta, \gamma) = \left\langle \frac{1}{2}, m' \left| \mathcal{D}^{(1/2)}(\alpha, \beta, \gamma) \right| \frac{1}{2}, m \right\rangle,$$

de manera que para el caso general de dimensión $(2j+1)$ tendremos

$$\mathcal{D}_{m'm}^{(j)}(\varphi) = \langle j, m' | e^{-\frac{i}{\hbar} \varphi \cdot \hat{J}} | j, m \rangle,$$

que conforman una matriz diagonal por bloques, ya que nunca se mezclan elementos con diferentes autovalores de \hat{J}^2 , pues claramente este operador conmuta con los operadores de rotación $\mathcal{D}^{(j)}$. Como ya dijimos anteriormente, cualquiera de estas rotaciones toma un elemento $|j, m\rangle$ y al rotarlo mantiene el autovalor de \hat{J}^2 , aunque mezclando diferentes proyecciones $|j, m'\rangle$; los elementos de matriz detallados arriba nos permiten expresar la contribución de cada elemento de la base (de ese subespacio) para generar el elemento rotado

$$|j, m\rangle \rightarrow \mathcal{D}^{(j)} |j, m\rangle = \left(\sum_{m'} \overbrace{|j, m'\rangle \langle j, m'|}^j \right) \mathcal{D}^{(j)} |j, m\rangle = \sum_{m'} \mathcal{D}_{m'm}^{(j)} |j, m'\rangle.$$

Si explicitamos esta expresión para el caso general, tal como hicimos para $j = 1/2$, vemos que en cualquier dimensión podemos aprovechar el hecho de que trabajamos con autoestados de J_z

$$\mathcal{D}_{m'm}^{(j)}(\alpha, \beta, \gamma) = \langle j, m' | e^{-\frac{i}{\hbar} \alpha \hat{J}_z} e^{-\frac{i}{\hbar} \beta \hat{J}_y} e^{-\frac{i}{\hbar} \gamma \hat{J}_z} | j, m \rangle = e^{-i(m'\alpha + m\gamma)} \langle j, m' | e^{-\frac{i}{\hbar} \beta \hat{J}_y} | j, m \rangle = e^{-i(m'\alpha + m\gamma)} d_{m'm}^{(j)}(\beta).$$

Entonces solo convoca nuestra atención la matriz $d^{(j)}(\beta)$, que habíamos puesto en evidencia para $s=1/2$. En el caso $j=1$, a partir de la identidad $\hat{J}_y = (\hat{J}_+ - \hat{J}_-)/(2i)$ resulta directo computar $e^{-\frac{i}{\hbar} \beta \hat{J}_y}$, ya que en la expansión de esta exponencial, las potencias de \hat{J}_y se tornan sencillas (ejercicio). Para este caso obtenemos (ejercicio)

$$d^{(1)}(\beta) = \begin{pmatrix} \frac{1 + \cos \beta}{2} & -\frac{\sin \beta}{\sqrt{2}} & \frac{1 - \cos \beta}{2} \\ \frac{\sin \beta}{\sqrt{2}} & \cos \beta & \frac{\sin \beta}{\sqrt{2}} \\ \frac{1 - \cos \beta}{2} & \frac{\sin \beta}{\sqrt{2}} & \frac{1 + \cos \beta}{2} \end{pmatrix}.$$

2.4. Operadores tensoriales irreducibles

Un tensor en física clásica se define generalizando el concepto de vectores y la forma en que estos se transforman ante rotaciones $V_i \rightarrow \sum_j R_{ij} V_j$,

$$T_{ijk\dots} \rightarrow \sum_{i'j'k'\dots} R_{ii'} R_{jj'} R_{kk'} \dots T_{i'j'k'\dots}.$$

El número de índices se denomina *rango* del tensor. Estos tensores se denominan cartesianos, y el ejemplo más simple de un tensor de rango 2 es el tensor diádico, construido a partir de dos vectores \mathbf{U} y \mathbf{V} de \mathbb{R}^3 :

$$T_{ij} \equiv U_i V_j \quad (9 \text{ componentes}).$$

Por construcción, ante rotaciones el tensor diádico se transforma como esperamos. Este también es un ejemplo de tensor reducible, pues puede descomponerse en objetos que se transforman de manera diferente ante rotaciones. Para evidenciarlo, reescribimos el tensor diádico como

$$U_i V_j = \frac{\mathbf{U} \cdot \mathbf{V}}{3} \delta_{ij} + \frac{U_i V_j - U_j V_i}{2} + \left(\frac{U_i V_j + U_j V_i}{2} - \frac{\mathbf{U} \cdot \mathbf{V}}{3} \delta_{ij} \right).$$

Notemos que el primer término de la derecha es claramente un escalar, de modo que queda definido mediante un único parámetro. El segundo término es un tensor antisimétrico, de manera que queda definido a través de 3 componentes independientes (¿por qué?). El tercer sumando de la derecha es un tensor simétrico de traza nula, de modo que queda definido con 5 componentes independientes. Afortunadamente, los 9 elementos requeridos para definir los elementos del miembro de la izquierda se equiparan con las componentes que evidenciamos a la derecha (1+3+5). Sugestivamente, los valores 1, 3 y 5 se corresponden con las multiplicidades de los estados con momento angular $j=0$, $j=1$ y $j=2$, y los operadores que separamos en el miembro de la derecha se transforman ante rotaciones como los armónicos esféricos Y_ℓ^m con $\ell=0$, $\ell=1$ y $\ell=2$, mediante las transformaciones $\mathcal{D}^{(0)}$, $\mathcal{D}^{(1)}$ y $\mathcal{D}^{(2)}$. Es decir, redujimos el tensor cartesiano original a *tensores esféricos irreducibles*, cada uno de los cuales se transforma de manera diferente ante rotaciones.

En el contexto en que estamos trabajando nos interesan los *operadores tensoriales esféricos*, definidos como $(2k+1)$ componentes $\hat{T}_q^{(k)}$, $q=-k, -k+1, \dots, k-1, k$, que ante rotaciones se transforman como los autoestados de momento angular $|j=k, m=q\rangle$. Teniendo presente que la expresión corresponde a transformar elementos de la base (como una rotación pasiva), esto implica

$$\hat{U}_\alpha \hat{T}_q^{(k)} \hat{U}_\alpha^\dagger = \sum_{q'=-k}^k \mathcal{D}_{q'q}^{(k)}(\alpha) \hat{T}_{q'}^{(k)}. \quad (12)$$

Vimos que al aplicar una rotación sobre un autoestado de momento angular $|j=k, m=q\rangle$ se obtiene

$$|k, q\rangle \rightarrow \hat{U}_\alpha |k, q\rangle = \sum_{q'} |k, q'\rangle \langle k, q' | \hat{U}_\alpha |k, q\rangle = \sum_{q'} \mathcal{D}_{q'q}^{(k)}(\alpha) |k, q'\rangle.$$

Los $(2k+1)$ kets $|k, q\rangle$ se transforman entonces de manera *irreducible*, y lo mismo debe ocurrir con los operadores $\hat{T}_q^{(k)}$, razón por la cual se los denomina también como *operadores tensoriales irreducibles*.

Si consideramos rotaciones infinitesimales, para las cuales los elementos de matriz se computan como

$$\mathcal{D}_{q'q}^{(k)}(\delta\alpha) = \langle k, q' | \left(\hat{I} - i \frac{\delta\alpha \cdot \hat{\mathbf{J}}}{\hbar} \right) |k, q\rangle,$$

puede mostrarse que un operador tensorial esférico $\hat{T}_q^{(k)}$ cumple las siguientes relaciones de conmutación (ejercicio)

$$\begin{cases} [\hat{J}_\pm, \hat{T}_q^{(k)}] = \hbar \sqrt{(k \mp q)(k \pm q + 1)} \hat{T}_{q\pm 1}^{(k)} \\ [\hat{J}_z, \hat{T}_q^{(k)}] = \hbar q \hat{T}_q^{(k)} \end{cases} \quad (13)$$

Es llamativo cómo el conmutador de las componentes de $\hat{\mathbf{J}}$ con $\hat{T}_q^{(k)}$ tiene un resultado similar al de la acción de estas componentes sobre el correspondiente estado $|k, q\rangle$. Las condiciones (13) suelen tomarse como definiciones alternativas para un operador tensorial irreducible.

La segunda de estas relaciones de conmutación permite evaluar los elementos de matriz

$$\langle j', m' | \left([\hat{J}_z, \hat{T}_q^{(k)}] - \hbar q \hat{T}_q^{(k)} \right) |j, m\rangle = 0,$$

de donde, haciendo actuar el operador \hat{J}_z ,

$$(m' - m - q) \langle j', m' | \hat{T}_q^{(k)} |j, m\rangle = 0.$$

Esta relación nos indica que el elemento de matriz $\langle j', m' | \hat{T}_q^{(k)} |j, m\rangle$ se anula a menos que $m' = m + q$. Recuperamos esta regla de selección, que sugiere que los elementos de matriz $\langle j', m' | \hat{T}_q^{(k)} |j, m\rangle$ son proporcionales a los coeficientes de Clebsch-Gordan $\langle j', m' | j, k; m, q\rangle$.

Analicemos ahora qué ocurre cuando $\hat{T}_q^{(k)}$ actúa sobre un autoestado de \hat{J}^2 y \hat{J}_z . Para ello aplicamos una rotación sobre $\hat{T}_q^{(k)} |j, m\rangle$,

$$\begin{aligned} \hat{U}_\alpha \left(\hat{T}_q^{(k)} |j, m\rangle \right) &= \left(\hat{U}_\alpha \hat{T}_q^{(k)} \hat{U}_\alpha^\dagger \right) \left(\hat{U}_\alpha |j, m\rangle \right) = \sum_{q'} \mathcal{D}_{q'q}^{(k)}(\alpha) \hat{T}_{q'}^{(k)} \times \sum_{m'} \mathcal{D}_{m'm}^{(j)}(\alpha) |j, m'\rangle = \\ &= \sum_{q'} \sum_{m'} \mathcal{D}_{q'q}^{(k)}(\alpha) \mathcal{D}_{m'm}^{(j)}(\alpha) \left(\hat{T}_{q'}^{(k)} |j, m'\rangle \right). \end{aligned}$$

Vemos entonces que ante rotaciones $\hat{T}_q^{(k)} |j, m\rangle$ responde como el producto $|k, q\rangle \otimes |j, m\rangle$, lo que nos lleva a asociar la acción de $\hat{T}_q^{(k)}$ sobre $|j, m\rangle$ con la suma de estados de momento angular $|k, q\rangle$ y $|j, m\rangle$. Suele pensarse

entonces que $\hat{T}_q^{(k)} |j, m\rangle$ imparte un momento angular al estado sobre el cual actúa, que debe interpretarse en el contexto de suma de momentos angulares tal como lo hemos desarrollado anteriormente. Esto significa que completamos la regla de selección mencionada más arriba, afirmando que

$$\langle j', m' | \hat{T}_q^{(k)} |j, m\rangle = 0 \quad \text{salvo que} \quad |k - j| \leq j' \leq k + j \quad \text{y} \quad m' = m + q. \quad (14)$$

Por ejemplo, un operador tensorial de rango 0 tiene una única componente $\hat{T}_0^{(0)}$ que ante rotaciones se transforma como el ket $|0, 0\rangle$, que es invariante: justamente como esperábamos, ya que los operadores escalares no cambian bajo rotaciones. En este caso, las reglas de selección indican que

$$\langle j', m' | \hat{T}_0^{(0)} |j, m\rangle = 0 \quad \text{excepto cuando} \quad j' = j \quad \text{y} \quad m' = m.$$

A partir de un operador vectorial ($\hat{V}_x, \hat{V}_y, \hat{V}_z$) siempre puede obtenerse un operador tensorial esférico de rango 1. Puede verse que la construcción es similar a la asociación habitual con los armónicos esféricos Y_1^m :

$$\hat{V}_{\pm 1}^{(1)} = \mp \frac{\hat{V}_x \pm i\hat{V}_y}{\sqrt{2}}, \quad \hat{V}_0^{(1)} = \hat{V}_z. \quad (15)$$

En este caso las reglas de selección (14) indican que

$$\Delta m \equiv m' - m = \pm 1, 0 \quad \Delta j \equiv j' - j = +1, 0, -1.$$

Teorema de Wigner-Eckart

Tomemos ahora los elementos de matriz $\langle j', m' | \cdot |j, m\rangle$ en la primera relación de conmutación (13), y hagamos actuar \hat{J}_{\pm} a derecha o a izquierda según sea posible; obtenemos así

$$\begin{aligned} \sqrt{(j' \pm m')(j' \mp m' + 1)} \langle j', (m' \mp 1) | \hat{T}_q^{(k)} |j, m\rangle &= \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} \langle j', m' | \hat{T}_q^{(k)} |j, (m \pm 1)\rangle + \\ &+ \sqrt{(k \mp q)(k \pm q + 1)} \langle j', m' | \hat{T}_{q \pm 1}^{(k)} |j, m\rangle. \end{aligned}$$

La estructura de esta igualdad es muy similar a la relación de recurrencia para los CG (9): si en aquella expresión tomamos $j = j'$, $m = m'$, $j_1 = j$, $m_1 = m$, $j_2 = k$ y $m_2 = q$, y recordando que los CG son reales, obtenemos

$$\begin{aligned} \sqrt{(j' \pm m')(j' \mp m' + 1)} \langle j', (m' \mp 1) | j, k; m, q\rangle &= \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} \langle j', m' | j, k; (m \pm 1), q\rangle + \\ &+ \sqrt{(k \mp q)(k \pm q + 1)} \langle j', m' | j, k; m, q \pm 1\rangle. \end{aligned}$$

Tenemos entonces un nuevo indicio de que hay una relación de proporcionalidad entre los CG y los elementos de matriz $\langle j', m' | \hat{T}_q^{(k)} |j, m\rangle$.

La relación exacta la provee el **teorema de Wigner-Eckart**, que dice que los elementos de matriz de un operador tensorial esférico $\hat{T}_q^{(k)}$ con respecto a los autoestados de momento angular $|j, m\rangle$ están dados por

$$\langle \beta', j', m' | \hat{T}_q^{(k)} | \beta, j, m\rangle = \langle j, k; m, q | j', m'\rangle \langle \beta', j' | \hat{\mathbf{T}}^{(k)} | \beta, j\rangle. \quad (16)$$

Aquí hemos explicitado en β los números cuánticos no relacionados con el momento angular. El *elemento matricial reducido* del tensor $\hat{T}_q^{(k)}$, $\langle \beta', j' | \hat{\mathbf{T}}^{(k)} | \beta, j\rangle$ no depende de q , m ni m' . Vemos entonces que el elemento de matriz $\langle j', m' | \hat{T}_q^{(k)} |j, m\rangle$ es el producto del CG $\langle j, k; m, q | j', m'\rangle$, que depende de la orientación geométrica del sistema (a través de q , m y m') pero no de la dinámica del sistema (contenida en j' , j , k , β' y β), y de un factor dinámico, que no depende de la orientación en el espacio.

Para enfatizar la importancia de este teorema veamos un ejemplo concreto. Supongamos que necesitamos calcular las integrales angulares

$$I_{m_1 m_2 m_3} = \int d\Omega (Y_3^{m_3})^* Y_2^{m_2} Y_1^{m_1} \quad (d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi).$$

Como veremos más adelante, estas integrales aparecen en muchas situaciones, por ejemplo al estudiar transiciones radiativas en espectroscopía atómica y nuclear, o al estimar autoenergías mediante métodos aproximados. El problema general asusta un poco, de modo que —buscando donde hay luz— comenzamos por calcular

$$I_{000} = \int d\Omega (Y_3^0)^* Y_2^0 Y_1^0,$$

pues los Y_ℓ^0 son esencialmente los polinomios de Legendre y la integral se simplifica notablemente, en particular porque no hay dependencia con la coordenada acimutal φ . Expresamos los Y_ℓ^0 que nos interesan (por ejemplo buscando en tablas)

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1), \quad Y_3^0 = \sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta),$$

de manera que

$$I_{000} = \frac{\sqrt{105}}{32\sqrt{\pi^3}} 2\pi \int_0^\pi d\theta (15 \cos^6 \theta \sin \theta - 14 \cos^4 \theta \sin \theta + 3 \cos^2 \theta \sin \theta) = \dots = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{3}{35\pi}}.$$

Aquí elegimos calcular la integral más simple, pero teniendo en cuenta los posibles valores de m_1 , m_2 y m_3 , sabemos que en total son $3 \times 5 \times 7$ integrales. Por supuesto que las reglas de selección (14) nos señalan que se evitan algunas de las cuentas, pero igualmente son muchas las que nos quedan. Aquí es donde se pone en evidencia la utilidad del teorema de Wigner-Eckart, ya que si primero reconocemos en $Y_2^{m_2}$ un operador tensorial esférico[‡] (justamente ante rotaciones se transforman como los $|2, m_2\rangle$ porque son los $|2, m_2\rangle$), podemos escribir

$$\int d\Omega (Y_3^{m_3})^* Y_2^{m_2} Y_1^{m_1} = \langle 3, m_3 | Y_2^{m_2} | 1, m_1 \rangle = \langle 2, 1; m_2, m_1 | 3, m_3 \rangle \langle 3 || \mathbf{Y}^{(2)} || 1 \rangle.$$

Como el elemento matricial reducido $\langle 3 || \mathbf{Y}^{(2)} || 1 \rangle$ es independiente de m_1 , m_2 y m_3 , la evaluación de I_{000} nos permite obtener su valor: tomando $m_1 = m_2 = m_3 = 0$ en la expresión anterior, y teniendo en cuenta que $\langle 2, 1; 0, 0 | 3, 0 \rangle = 3/\sqrt{35}$

$$\frac{3}{2} \sqrt{\frac{3}{35\pi}} = \langle 2, 1; 0, 0 | 3, 0 \rangle \langle 3 || \mathbf{Y}^{(2)} || 1 \rangle \Rightarrow \langle 3 || \mathbf{Y}^{(2)} || 1 \rangle = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}.$$

Entonces podemos escribir para el caso general

$$\int d\Omega (Y_3^{m_3})^* Y_2^{m_2} Y_1^{m_1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \langle 2, 1; m_2, m_1 | 3, m_3 \rangle,$$

de manera que no es necesario calcular ninguna otra integral: solo resta encontrar los CG para obtener el resultado de $I_{m_1 m_2 m_3}$.

Integrales como estas aparecen también en los cálculos de momentos dipolares de una transición: en ese caso es necesario evaluar los elementos de matriz $\langle n', j' m' | \hat{\mathbf{r}} | n, j m \rangle$, y el operador vectorial $\hat{\mathbf{r}}$ puede expresarse como operador tensorial irreducible, como puede hacerse con cualquier operador vectorial, según vimos en (15). En el caso de $\hat{\mathbf{r}}$ es directo verificar que

$$\hat{r}_q^{(1)} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_1^q,$$

y las integrales que deben computarse están incluidas en las $I_{m_1 m_2 m_3}$ que acabamos de resolver. Por ejemplo,

$$\langle n', j', m' | \hat{x} | n, j, m \rangle = \left\langle n', j', m' \left| \frac{\hat{r}_{-1}^{(1)} - \hat{r}_1^{(1)}}{\sqrt{2}} \right| n, j, m \right\rangle.$$

Aplicado a operadores vectoriales y tomando $j' = j$, el teorema de Wigner-Eckart es conocido como *teorema de proyección*. Escribiendo el producto escalar de $\hat{\mathbf{J}}$ con un operador vectorial $\hat{\mathbf{V}}$ expresado como operador tensorial esférico \hat{V}_q como en (15)

$$\hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{V}} = -\hat{J}_{+1}^{(1)} \hat{V}_{-1}^{(1)} + \hat{J}_0^{(1)} \hat{V}_0^{(1)} - \hat{J}_{-1}^{(1)} \hat{V}_{+1}^{(1)},$$

de manera que

$$\begin{aligned} \langle \beta', j, m | \hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{V}} | \beta, j, m \rangle &= -\frac{\hbar}{\sqrt{2}} \sqrt{(j+m)(j-m+1)} \langle \beta', j, m-1 | \hat{V}_{-1}^{(1)} | \beta, j, m \rangle + m\hbar \langle \beta', j, m | \hat{V}_0^{(1)} | \beta, j, m \rangle - \\ &\quad - \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \sqrt{(j-m)(j+m+1)} \langle \beta', j, m | \hat{V}_{-1}^{(1)} | \beta, j, m+1 \rangle \\ &= c_j \langle \beta', j || \hat{\mathbf{V}}^{(1)} || \beta, j \rangle, \end{aligned} \tag{17}$$

[‡]En la notación que estamos utilizando sería $Y_{m_2}^{(2)}$ (y en general, $Y_\ell^m \leftrightarrow Y_m^{(\ell)}$).

donde utilizamos el teorema de Wigner-Eckart para los 3 elementos de matriz del miembro de la izquierda (proporcionales a $\langle \beta', j \| \hat{\mathbf{V}}^{(1)} \| \beta, j \rangle$). La constante c_j resulta independiente de m porque $\hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{V}}$ es un operador escalar (por lo cual $k = q = 0$ en (16): ejercicio). La identidad anterior vale también cuando $\hat{\mathbf{V}}^{(1)} = \hat{\mathbf{J}}^{(1)}$ y $\beta' = \beta$, es decir

$$\langle \beta, j, m | \hat{\mathbf{J}}^2 | \beta, j, m \rangle = c_j \langle \beta, j \| \hat{\mathbf{J}} \| \beta, j \rangle = \hbar^2 j(j+1), \quad (18)$$

teniendo en cuenta que los $|\beta, j, m\rangle$ son autoestados de \hat{J}^2 . Planteando también el teorema para $\hat{V}_q^{(1)}$ y para $\hat{J}_q^{(1)}$, sabemos debe cumplirse

$$\frac{\langle \beta', j, m' | \hat{V}_q | \beta, j, m \rangle}{\langle \beta, j, m' | \hat{J}_q | \beta, j, m \rangle} = \frac{\langle \beta', j \| \hat{\mathbf{V}} \| \beta, j \rangle}{\langle \beta, j \| \hat{\mathbf{J}} \| \beta, j \rangle},$$

y reemplazando el numerador por (17) y el denominador por (18) demostramos el **teorema de proyección**

$$\langle \beta', j, m' | \hat{V}_q | \beta, j, m \rangle = \frac{\langle \beta', j, m | \hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{V}} | \beta, j, m \rangle}{\hbar^2 j(j+1)} \langle j, m' | \hat{J}_q | j, m \rangle \quad (19)$$

Pronto veremos que los elementos de matriz $\langle \beta, j' m' | \hat{T}_q^{(k)} | \beta, j m \rangle$ representan probabilidades de transición, por lo que claramente el teorema de Wigner-Eckart tiene numerosas aplicaciones en física atómica y nuclear. En este contexto, vale la pena tener presente la expansión conocida como *serie de Clebsch-Gordan*

$$\mathcal{D}_{m_1 m'_1}^{(j_1)} \mathcal{D}_{m_2 m'_2}^{(j_2)} = \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_m \sum_{m'} \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j, m \rangle \langle j_1, j_2; m'_1, m'_2 | j, m' \rangle \mathcal{D}_{mm'}^{(j)}. \quad (20)$$

Es importante recordar que los elementos de matriz de la izquierda corresponden a rotaciones sobre espacios diferentes, mientras que en el miembro de la derecha sumamos diferentes rotaciones (en subespacios de distinto j) en el espacio suma. Para probar esta identidad, podemos reescribir el miembro de la izquierda como

$$\langle j_1 m_1 | \hat{\mathcal{D}} | j_1 m'_1 \rangle \langle j_2 m_2 | \hat{\mathcal{D}} | j_2 m'_2 \rangle = \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | \hat{\mathcal{D}} | j_1 j_2; m'_1 m'_2 \rangle,$$

y ahora insertamos una identidad a ambos lados de $\hat{\mathcal{D}}$, sumando proyectores $|jm\rangle \langle jm|$ y $|j'm'\rangle \langle j'm'|$, es decir

$$\mathcal{D}_{m_1 m'_1}^{(j_1)} \mathcal{D}_{m_2 m'_2}^{(j_2)} = \sum_{jm} \sum_{j'm'} \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | jm \rangle \langle jm | \hat{\mathcal{D}} | j'm' \rangle \langle j'm' | j_1 j_2; m'_1 m'_2 \rangle.$$

Como las rotaciones no modifican los autovalores de \hat{J}^2 , $\langle jm | \hat{\mathcal{D}} | j'm' \rangle = \mathcal{D}_{mm'}^{(j)} \delta_{j,j'}$; además los CG son reales, con lo cual queda demostrada la identidad (20).

En ejemplos anteriores vimos que es posible construir un operador tensorial esférico a partir de un producto de operadores vectoriales. Una forma sistemática de generar operadores tensoriales a partir del producto de otros es mediante el siguiente teorema:

Si $\hat{X}_{q_1}^{(k_1)}$ y $\hat{Z}_{q_2}^{(k_2)}$ son operadores tensoriales esféricos de rangos k_1 y k_2 respectivamente, entonces

$$\hat{T}_q^{(k)} = \sum_{q_1} \sum_{q_2} \langle k_1, k_2; q_1, q_2 | k, q \rangle \hat{X}_{q_1}^{(k_1)} \hat{Z}_{q_2}^{(k_2)}$$

es un operador tensorial esférico de rango k . La prueba de esto es muy directa aunque engorrosa, y se deja como ejercicio: para completarla debe tenerse en cuenta que los operadores $\hat{X}_{q_1}^{(k_1)}$ y $\hat{Z}_{q_2}^{(k_2)}$ se transforman según (12), utilizar la identidad de la serie de Clebsch-Gordan (20), y el hecho de que las rotaciones no mezclan autoestados de \hat{J}^2 .

Utilizando argumentos similares, también es posible probar que

$$\hat{X}_{q_1}^{(k_1)} \hat{Z}_{q_2}^{(k_2)} = \sum_{k,q} \langle k_1, k_2; k, q | k_1, k_2; q_1, q_2 \rangle \hat{T}_q^{(k)},$$

lo que nos permite pasar de una representación a otra según nuestra conveniencia. Esta última identidad indica que ante rotaciones el producto de dos operadores tensoriales esféricos $\hat{X}_{q_1}^{(k_1)}$ y $\hat{Z}_{q_2}^{(k_2)}$ se transforma exactamente como el producto tensorial de dos kets con los correspondientes números cuánticos, $|k_1, q_1\rangle \otimes |k_2, q_2\rangle$; en particular, ese producto de operadores puede representarse como una combinación lineal de operadores tensoriales irreducibles de orden k entre $|k_1 - k_2|$ y $(k_1 + k_2)$, cuyos coeficientes son los Clebsch-Gordan correspondientes.

3. Partículas idénticas

3.1. Sistemas de varias partículas (distinguibles)

En muchos sistemas físicos se involucran varias partículas microscópicas: núcleos, átomos, moléculas, sólidos, sistemas gaseosos, etc. Mientras en un átomo se involucran entre 2 y 300 partículas, en los sistemas termodinámicos este número se vuelve realmente grande ($\simeq 10^{23}$).

Para describir un sistema de N partículas generalizamos lo que hacíamos con una sola partícula. Despreciando las coordenadas de espín, la función de onda conjunta $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ para las N partículas debe permitirnos evaluar la probabilidad conjunta de que la partícula 1 se encuentre en un entorno diferencial d^3r_1 de \mathbf{r}_1 , la partícula 2 se encuentre en un entorno diferencial d^3r_2 de \mathbf{r}_2 , ... y la partícula N se encuentre en un entorno diferencial d^3r_N de \mathbf{r}_N , mediante $|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N$. Cuando la descripción se realiza a través de un conjunto de números cuánticos α (por ejemplo $\alpha = (n, \ell, m)$ en el caso del átomo hidrogenoide), la función de onda conjunta se representa en estos términos como $|\psi\rangle = |\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N\rangle$; en principio puede construirse a partir del producto tensorial de cada espacio de Hilbert, es decir $|\psi\rangle = |\alpha_1\rangle \otimes |\alpha_2\rangle \otimes \dots \otimes |\alpha_N\rangle$. Esta función de onda (normalizada) debe evolucionar en el tiempo de acuerdo con la ecuación de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \hat{H}_N \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N),$$

donde

$$\hat{H}_N = \sum_{j=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_j^2}{2m_j} + \hat{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2 + \hat{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N).$$

El último término incluye el potencial de interacción entre las partículas (de masas respectivas m_j), y también los campos externos aplicados a ellas.

Como los $\hat{\mathbf{p}}_j$ actúan sobre diferentes espacios de Hilbert, es obvio que se cumple

$$[\hat{x}_{\alpha j}, \hat{p}_{\beta k}] = i\hbar \delta_{\alpha, \beta} \delta_{j, k}, \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3 \ (x, y, z), \quad j, k = 1, 2, \dots, N$$

$$[\hat{x}_{\alpha j}, \hat{x}_{\beta k}] = 0 \quad \text{y} \quad [\hat{p}_{\alpha j}, \hat{p}_{\beta k}] = 0.$$

Al igual que en el caso de una única partícula, nos siguen interesando los autovalores E de \hat{H}_N . Si el potencial es independiente del tiempo, la ecuación para las autoenergías $\hat{H}\psi = E\psi$ ahora se escribe

$$\left[- \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2 + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N),$$

donde ∇_j es el operador gradiente en el espacio de Hilbert original de la j -ésima partícula (extendido ahora al espacio producto al componerlo con las correspondientes identidades en los otros espacios). Los valores de expectación para cualquier operador que actúe en el espacio producto se evalúan de la manera habitual, y la evolución se obtiene a partir del estado inicial aplicando el propagador temporal

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; t) = e^{-\frac{it}{\hbar} \hat{H}_N} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; 0).$$

Por ejemplo en el caso de un átomo multielectrónico, puede describirse el sistema mediante las coordenadas \mathbf{r}_j de los Z electrones más la coordenada del centro de masa \mathbf{R} , que prácticamente coincide con la coordenada del núcleo en virtud de que la masa de un nucleón (neutrón o protón) es 1800 veces la de un electrón. Considerando que solo existe la interacción coulombiana entre estas partículas, de cargas $-e$ y $+Ze$ (núcleo)

$$\hat{H} = - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{j=1}^Z \nabla_j^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 - \sum_{j=1}^Z \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}|} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|},$$

donde M es la masa del núcleo y $\nabla_{\mathbf{R}}$ corresponde al operador gradiente respecto de la coordenada del núcleo (centro de masa).

Cuando las partículas son distinguibles, esta construcción mediante el producto de soluciones individuales resulta suficiente

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N).$$

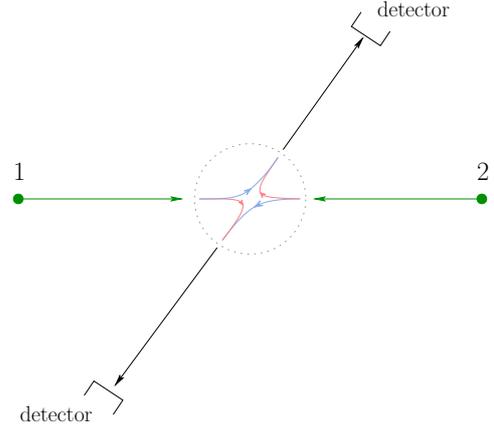
En particular, el problema se simplifica bastante cuando las partículas no interactúan, ya que el hamiltoniano

$$\hat{H}_N = \sum_{j=1}^N \hat{h}_j$$

es *separable*: se conforma por la suma de los hamiltonianos individuales \hat{h}_j , los cuales actúan sobre espacios diferentes, de manera que el problema queda reducido a varios problemas para una sola partícula.

3.2. Partículas indistinguibles

Cuando las partículas son idénticas, la construcción anterior resulta inadecuada. La cuántica impide definir precisamente la posición de una partícula microscópica, por lo que claramente cuando un sistema está conformado por varias partículas idénticas, estas dejan de ser distinguibles. Un ejemplo típico de dispersión permite visualizar esta limitación: las partículas microscópicas (idénticas) 1 y 2 se encuentran próximas en cierta región del espacio como para interactuar, de manera que ambas son deflectadas de su dirección original de viaje para luego ser registradas en sendos detectores; sin embargo, resulta imposible determinar cuál es la partícula colectada en cada detector.



Las únicas mediciones posibles sirven para saber qué le ocurre a una de las partículas (alguna de ellas), pero se pierde su “individualidad”. Esta indistinguibilidad sugiere que el intercambio entre dos partículas no debe afectar la situación física, y nos lleva a introducir el operador de intercambio o permutador $\hat{\Pi}_{ij}$ que justamente intercambia el estado de la partícula i con la partícula j , es decir

$$\hat{\Pi}_{ij} |\dots, \alpha_i, \dots, \alpha_j, \dots\rangle = |\dots, \alpha_j, \dots, \alpha_i, \dots\rangle.$$

Claramente $\hat{\Pi}_{ij}^2 = \hat{I}$, y los autovalores de $\hat{\Pi}_{ij}$ son ± 1 : los autovectores asociados con el autovalor $+1$ son las funciones simétricas ante permutaciones, mientras que los asociados al autovalor -1 son las funciones antisimétricas ante permutaciones. Precisamente, este tipo de funciones son las que proveen las mismas probabilidades para cierto estado conjunto, sin definir cuál de las partículas ocupa un determinado estado individual, es decir

$$|\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 = |\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N)|^2.$$

Teniendo presente que \hat{H}_N es hermitiano y que la base de autofunciones puede tomarse real, la condición anterior implica

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N) = \pm \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N).$$

Cuando se trata de un sistema de varias partículas indistinguibles, el hamiltoniano debe ser simétrico ante permutaciones, es decir debe cumplirse

$$\hat{\Pi}_{ij} \hat{H}_N = \hat{H}_N \hat{\Pi}_{ij},$$

es decir, $\hat{\Pi}_{ij}$ y \hat{H}_N conmutan. Esto implica que todos los $\hat{\Pi}_{ij}$ son constantes de movimiento, lo que significa que si un sistema en cierto instante se describe mediante una función de onda (anti)simétrica, para cualquier otro instante la función seguirá siendo (anti)simétrica.

Notemos que si ψ es autofunción de \hat{H}_N , es decir $\hat{H}_N \psi = E \psi$, $\hat{\Pi} \psi$ también es autofunción de \hat{H}_N con el mismo autovalor E

$$\hat{H}_N (\hat{\Pi} \psi) = \hat{\Pi} (\hat{H}_N \psi) = E (\hat{\Pi} \psi).$$

En realidad cualquier operador físico \hat{S} asociado a una variable dinámica debe ser simétrico ante permutaciones, es decir, debe conmutar con cualquier $\hat{\Pi}$, ya que el resultado de una determinación experimental no debe alterarse al permutar partículas idénticas. Esto puede demostrarse aprovechando el hecho de que las $\hat{\Pi}$ son unitarias, imponiendo (ejercicio)

$$\langle \hat{S} \rangle_{\hat{\Pi} \psi} = \langle \hat{\Pi} \psi | \hat{S} \hat{\Pi} \psi \rangle = \langle \psi | \hat{S} \psi \rangle = \langle \hat{S} \rangle_{\psi} \quad \Rightarrow \quad [\hat{\Pi}, \hat{S}] = 0.$$

Todas estas consideraciones conducen a introducir un nuevo postulado en la cuántica, a menudo llamado también “segunda cuantización”,

Postulado de simetrización: Las posibles funciones de onda conjuntas para partículas idénticas son “totalmente simétricas” ($\hat{\Pi}_{ij} \psi = \psi$) o “totalmente antisimétricas” ($\hat{\Pi}_{ij} \psi = -\psi$).

Las partículas regidas por funciones de onda totalmente simétricas se denominan *bosones* porque obedecen a la estadística de Bose-Einstein y, como mencionamos anteriormente, son todas las partículas con espín entero: fotones ($s=1$), mesones π , partículas α ($s=0$), etc. En cambio las partículas descritas por funciones de onda

totalmente antisimétricas se denominan *fermiones* y obedecen a la estadística de Fermi-Dirac; se trata de las partículas con espín semientero, como los electrones, protones, neutrones ($s=1/2$), bariones δ ($s=3/2$), etc.

Vale la pena notar que es imposible ignorar el espín en el caso general, sobre todo teniendo en cuenta que los fermiones jamás pueden tener espín 0. Si bien en la presentación precedente lo omitimos, conviene pensar en una coordenada ξ_j que abarque la coordenada espacial \mathbf{r}_j y cualquier otra coordenada que determine el estado de la partícula, como el espín. La condición de simetría definida para las funciones de onda globales se escribe entonces

$$\Psi(\xi_1, \dots, \xi_j, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N) = \pm \Psi(\xi_1, \dots, \xi_i, \dots, \xi_j, \dots, \xi_N)$$

(aquí utilizamos Ψ para referirnos a la función de onda que incluye todas las coordenadas necesarias para la descripción).

3.2.1. Construcción de funciones simétricas y antisimétricas

Partículas idénticas no interactuantes. En este caso sabemos que la ecuación de Schrödinger puede desdoblarse en N ecuaciones desacopladas

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + V(\xi_j) \right] \Psi_{\alpha_j} = \varepsilon_{\alpha_j} \Psi_{\alpha_j} ,$$

donde los α_j representan conjuntos de números cuánticos asociados con cada autofunción. Si bien por construcción la energía total para el sistema se obtiene de manera similar al caso de partículas distinguibles

$$E_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N} = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{\alpha_j} ,$$

la función de onda total construida a partir del producto directo no satisface el postulado de simetrización, es decir

$$\Psi_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N} \neq \Psi(\xi_1, \dots, \xi_N) \equiv \prod_{j=1}^N \Psi_{\alpha_j}(\xi_j) . \quad (21)$$

Para obtener la función de onda correcta nos concentramos primero en el caso de un sistema de dos partículas. Si el producto directo nos permite obtener una función de onda conjunta $\Psi(\xi_1, \xi_2)$, las soluciones simétrica y antisimétrica son respectivamente

$$\Psi_s(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi(\xi_1, \xi_2) + \Psi(\xi_2, \xi_1)] , \quad \Psi_a(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi(\xi_1, \xi_2) - \Psi(\xi_2, \xi_1)] .$$

El factor $1/\sqrt{2}$ se agrega para que el resultado esté adecuadamente normalizado. De manera similar, para 3 partículas obtenemos

$$\begin{aligned} \Psi_s(\xi_1, \xi_2, \xi_3) &= \frac{1}{\sqrt{6}} [\Psi(\xi_1, \xi_2, \xi_3) + \Psi(\xi_1, \xi_3, \xi_2) + \Psi(\xi_2, \xi_3, \xi_1) + \\ &\quad + \Psi(\xi_2, \xi_1, \xi_3) + \Psi(\xi_3, \xi_1, \xi_2) + \Psi(\xi_3, \xi_2, \xi_1)] , \\ \Psi_a(\xi_1, \xi_2, \xi_3) &= \frac{1}{\sqrt{6}} [\Psi(\xi_1, \xi_2, \xi_3) - \Psi(\xi_1, \xi_3, \xi_2) + \Psi(\xi_2, \xi_3, \xi_1) - \\ &\quad - \Psi(\xi_2, \xi_1, \xi_3) + \Psi(\xi_3, \xi_1, \xi_2) - \Psi(\xi_3, \xi_2, \xi_1)] . \end{aligned}$$

El denominador abarca las $3!=6$ permutaciones posibles entre las 3 partículas.

Es importante notar que las expresiones anteriores para los estados simétricos son válidas siempre que todas las partículas se encuentren en estados diferentes. En el caso en que n_k partículas ocupan el mismo estado cuántico, es necesario incluir un factor $1/\sqrt{n_k!}$ para mantener la normalización del estado resultante. Se deja como ejercicio la verificación de esta normalización correcta (¿Por qué no hay problemas en el caso de fermiones?).

La construcción para el caso general es idéntica a los casos anteriores, simplemente hay que contar adecuadamente todas las permutaciones involucradas ($N!$). Para las funciones antisimétricas, conviene notar que cualquier elemento $\hat{\Pi}$ del grupo de permutaciones posibles (entre cualquier número de partículas) puede escribirse como producto de intercambios entre pares $\hat{\Pi}_{ij}$; entonces decimos que $\hat{\Pi}$ es *par* si se logra mediante un

número par de permutaciones $\hat{\Pi}_{ij}$, e *impar* en caso contrario. Con esta convención nos queda

$$\begin{aligned}\Psi_s(\xi_1, \dots, \xi_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \left(\prod \frac{1}{\sqrt{n_k!}} \right) \sum_{\Pi} \hat{\Pi} [\Psi(\xi_1) \Psi(\xi_2) \dots \Psi(\xi_N)], \\ \Psi_a(\xi_1, \dots, \xi_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\Pi} (-1)^{\Pi} \hat{\Pi} [\Psi(\xi_1) \Psi(\xi_2) \dots \Psi(\xi_N)].\end{aligned}\quad (22)$$

Partículas idénticas interactuantes. En este caso se proponen soluciones arbitrarias en el espacio producto como las sugeridas en (21). La ecuación de Schrödinger entonces implica en general un sistema de N ecuaciones diferenciales acopladas: cualquier método que permita su solución proveerá las funciones de onda individuales, y el procedimiento para construir las soluciones válidas es idéntico al caso anterior.

Un caso de especial interés es el de sistemas de fermiones, ya que involucra sumandos con signos alternados. La expresión (22) es muy parecida a una de las posibles definiciones para el determinante de una matriz, que en este caso sería

$$\Psi_a(\xi_1, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_{\alpha_1}(\xi_1) & \Psi_{\alpha_1}(\xi_2) & \dots & \Psi_{\alpha_1}(\xi_N) \\ \Psi_{\alpha_2}(\xi_1) & \Psi_{\alpha_2}(\xi_2) & \dots & \Psi_{\alpha_2}(\xi_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_{\alpha_N}(\xi_1) & \Psi_{\alpha_N}(\xi_2) & \dots & \Psi_{\alpha_N}(\xi_N) \end{vmatrix}.\quad (23)$$

Esta forma de escribir las soluciones antisimétricas es conocida como *determinante de Slater*. Aquí se pone en evidencia que una permutación de un par de partículas equivale a un intercambio entre dos columnas, con el consiguiente cambio de signo del determinante o de la correspondiente función antisimétrica.

Es importante señalar que la descripción de un sistema se completa teniendo en cuenta también el estado de espín de las partículas, como dijimos más arriba: además de las coordenadas espaciales \mathbf{r}_j , los valores de ξ_j incluyen la proyección σ_j del espín de la partícula j . A menudo resulta más cómodo recordar que estas coordenadas están asociadas a diferentes espacios de Hilbert, y por lo tanto la función de onda global es un elemento del producto tensorial de los espacios separados. Por ejemplo, para un sistema de dos bosones idénticos no interactuantes, las posibles funciones de onda simétricas deben conjugar funciones espaciales ψ con funciones de espín χ ambas simétricas o ambas antisimétricas:

$$\Psi_s(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{cases} [\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)] \chi_s(\sigma_1, \sigma_2), \\ [\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)] \chi_a(\sigma_1, \sigma_2). \end{cases}$$

Para dos fermiones idénticos en cambio, la función de onda resultante debe ser antisimétrica. En el caso particular de espines 1/2, conocemos explícitamente el resultado en el espacio suma, donde los estados del triplete son simétricos (¿por qué?)

$$\chi_s(\sigma_1, \sigma_2) = \begin{cases} |++\rangle \\ \frac{|+-\rangle + |-+\rangle}{\sqrt{2}} \\ |--\rangle \end{cases},$$

mientras que el singlete es antisimétrico

$$\chi_a(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{|+-\rangle - |-+\rangle}{\sqrt{2}}.$$

3.3. Principio de exclusión de Pauli

Puede ocurrir que algunas partículas se encuentren en un mismo estado, es decir, para algunos pares (i, j) se cumple $\alpha_i = \alpha_j$. En el caso de fermiones, la repetición del estado de dos partículas implica tener dos filas idénticas en el determinante de Slater (23), lo cual conduce a una función de onda idénticamente nula. Esta consecuencia del postulado de simetrización se conoce como *principio de exclusión de Pauli*, que en realidad fue postulado en 1925 para explicar la estructura de la tabla periódica. El enunciado original establece que “dos electrones no pueden ocupar el mismo estado individual en un átomo”. Esto significa que si un electrón de un átomo ocupa un estado individual $|n, \ell, m_\ell, m_s\rangle$, ningún otro electrón de ese átomo comparte los mismos números cuánticos.

El principio de exclusión no solo juega un rol importantísimo en la física atómica, sino que tiene un efecto determinante en el comportamiento de muchos sistemas, como el “gas de electrones libres” en la banda de conducción de un sólido cristalino.

Vale la pena notar que los bosones no sufren estas restricciones, ya que varios de ellos pueden ocupar el mismo estado individual. En particular, en un gas de bosones a temperaturas extremadamente bajas, todos ellos tienden a acumularse en el estado (individual) fundamental, exhibiendo un comportamiento colectivo muy singular, conocido como *condensación de Bose-Einstein*. La fase líquida del ^4He es uno de los primeros ejemplos que se observaron, la cual presenta propiedades de “superfluido”: un estado en el cual el fluido responde como si tuviese viscosidad nula, venciendo incluso a la tensión superficial y trepando por las paredes de los contenedores donde se aloja. Los sucesivos avances tecnológicos permitieron plasmar la evidencia experimental a partir de 1995, observando una transición de fase en la que gases de átomos alcalinos (^{87}Rb , ^{23}Na , ^7Li , etc.) pasan a exhibir características especiales debido a este comportamiento colectivo distintivo de los condensados de Bose-Einstein.

3.4. La tabla periódica - Reglas de Hund

En un átomo multielectrónico puede asumirse que el potencial promedio al que está sometido cada electrón mantiene simetría esférica, es decir se trata de un potencial central. De manera similar al caso del átomo hidrogenoide, tendremos autoestados $|n\ell m_\ell m_s\rangle$: los electrones atómicos se ordenan en una estructura de capas, cada una de las cuales se caracteriza mediante el número cuántico principal (o radial) n ; estas capas tienen subcapas especificadas por los números cuánticos orbitales ℓ , que representa los posibles autovalores para el módulo del momento angular orbital (\hat{L}^2); a su vez, estas se dividen en subsubcapas según el valor de las posibles proyecciones m_ℓ (autovalores de \hat{L}_z). Cada uno de estos estados, llamados *orbitales*, queda determinado entonces por estos tres números cuánticos, y a menudo aludimos a ellos como $|n\ell m_\ell\rangle$, utilizando la misma notación que usábamos sin considerar el espín, aunque claramente ahora existen dos posibilidades para la proyección m_s del momento angular intrínseco de cada electrón en alguna dirección (arbitraria). Las soluciones que se logran para átomos multielectrónicos repiten el esquema de desdoblamientos que habíamos visto para los átomos hidrogenoides: cada capa n tiene n subcapas con $\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$, cada una de las cuales admite $(2\ell+1)$ proyecciones m_ℓ . Las subcapas se identifican con las letras s, p, d, f, g , etc., asociadas respectivamente con los valores $\ell = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$. Para un dado n , un estado s ($\ell = 0$) tiene solo un orbital ($m_\ell = 0$), los estados p ($\ell = 1$) incluyen tres orbitales ($m_\ell = -1, 0, 1$), etc. Así hablamos de los orbitales $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d$, etc.

Si los electrones fueran bosones, todos ellos podrían ocupar el mismo estado, de modo que el estado fundamental los tendría a todos en el orbital $1s$, pero al ser fermiones deben respetar el principio de exclusión de Pauli: cada orbital $|n\ell m_\ell\rangle$ puede alojar a lo sumo 2 electrones ($m_s = \pm 1/2$), de modo que cuando aludimos a los orbitales $n\ell$ nos referimos a $2(2\ell+1)$ estados posibles. Por ejemplo, caben 2 electrones en los estados s ($|n00\rangle$), 6 en los p ($|n1m_\ell\rangle$), 10 en los d ($|n2m_\ell\rangle$), etc.

En el estado fundamental, los orbitales se van llenando en orden de energías crecientes, y la distribución de los electrones en los diferentes orbitales se denomina “configuración electrónica”. La forma habitual de indicar la configuración para un determinado átomo es señalar los orbitales $n\ell$ con un supraíndice que indica cuántos electrones contiene. Por ejemplo, el hidrógeno (H) tiene solo un electrón en la capa más interna, y su configuración se denota como $(1s)^1$; el helio tiene dos electrones compatibles con este mismo orbital, de manera que su configuración es $(1s)^2$. En el caso del

	1s	2s	2p	3s
He	$\boxed{\uparrow\downarrow}$		$\underbrace{\hspace{2em}}$	
Li	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow}$		
			...	
B	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow} \boxed{} \boxed{}$	
			...	
Na	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow}$

litio (Li) el tercer electrón pasa a ocupar el estado ($n=2, \ell=0$), de modo que tenemos $(1s)^2(2s)^1$, etc.

Al resolver el problema completo del átomo multielectrónico se encuentra que la energía de cada configuración depende del valor del momento angular total del sistema \hat{J} , a través de la contribución de los momentos angulares individuales orbitales $\hat{\ell}_i$ e intrínsecos \hat{s}_i ,

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}, \quad \hat{L} = \sum_{i=1}^Z \hat{\ell}_i, \quad \hat{S} = \sum_{i=1}^Z \hat{s}_i.$$

Utilizamos mayúsculas entonces para los momentos angulares resultantes; del mismo modo, para los autovalores de \hat{L}^2 , \hat{S}^2 , \hat{J}^2 , y \hat{J}_z , utilizamos respectivamente los números cuánticos L, S, J y M . Estos cuatro números

cuánticos sirven para identificar unívocamente los diferentes estados del átomo, cumpliendo las conocidas restricciones

$$|L - S| \leq J \leq L + S \quad \text{y} \quad -J \leq M \leq J.$$

Notemos que L no es necesariamente mayor que S : en el caso en que $L > S$ hay $2S+1$ valores posibles para J ($L-S, L-S+1, \dots, L+S-1, L+S$), mientras que cuando $L < S$ hay $2L+1$ valores permitidos para J ($S-L, S-L+1, \dots, S+L-1, S+L$). Cada valor de J admite $(2J+1)$ proyecciones posibles, de modo que la energía estará degenerada, pues no depende de los valores que pueda tomar M . Introducimos la notación espectroscópica para el átomo como un todo

$$^{2S+1}L_J,$$

y al igual que para los estados individuales asociamos los estados $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ respectivamente con las letras S, P, D, F, G, \dots (nuevamente, mayúsculas porque señalan el sistema conjunto). Por ejemplo, en el caso del berilio ($Z=4$), cuya configuración electrónica es $(1s)^2(2s)^2$, como $\ell_i = 0$ para todos los electrones resulta $L=0$; también $S=0$, ya que todos los espines están “apareados” y se cancelan las sumas en los $(1s)$ y en los $(2s)$. Por lo tanto el estado fundamental del Be es 1S_0 . Pero con más electrones la situación se complica fácilmente[§], como ocurre al analizar el boro ($Z=5$): el quinto electrón ocupa un orbital $2p$, con $\ell=1$ y $s=1/2$, de manera que resulta $S=1/2$ y $L=1$, y los valores posibles para J son $1/2$ y $3/2$, es decir, podríamos tener un estado $^2P_{1/2}$ o $^2P_{3/2}$.

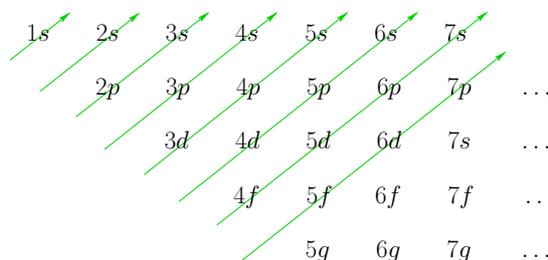
Como estamos interesados en la configuración electrónica del estado fundamental, queremos saber para qué valor resultante de J se da la menor energía posible. La respuesta a este escalofriante enigma la dan las *reglas de Hund*, que establecen que el estado fundamental de una configuración electrónica es aquel para el cual:

- S es máximo;
- L es el máximo valor compatible con (a);
- en subcapas ($n\ell$) llenas hasta la mitad de su capacidad, $J=|L-S|$, mientras que cuando hay más de la mitad de los electrones que pueden alojarse en la subcapa, $J=L+S$.

Con estas reglas podemos resolver el estado fundamental para el boro. Sabemos que $S=1/2$ (no hay nada para decidir con (a)), y $L=1$, de modo que tampoco es necesaria (b): la capa tiene menos de la mitad de los electrones que puede alojar, de modo que $J=1/2$, y el estado fundamental para el B es $^2P_{1/2}$.

En el caso del carbono ($Z=6$), la convención para representar la configuración electrónica es con dos espines “up” en los orbitales $2p$ para señalar que los espines paralelos generan una configuración de espín máximo, en este caso $1/2+1/2=1$ (por supuesto, dos espines “down” servirían perfectamente para representar lo mismo). De este modo se satisface la regla (a) respetando el principio de exclusión, que claramente exige que los estados de estos dos electrones no posean los mismos números cuánticos m_ℓ . Para encontrar el valor máximo para L notemos que la proyección M resultante de sumar espines con $m_\ell = -1, 0, 1$ puede tomar valores extremos $M=-1$ o $M=+1$; si bien la suma de dos momentos angulares $\ell=1$ permitiría un momento resultante 0, 1 o 2, el máximo valor compatible con estas proyecciones es $L=1$, con lo cual resolvemos el requerimiento de la regla (b). Finalmente, como la subcapa tiene menos de la mitad llena, $J=|1-1|=0$, de manera que el estado fundamental del carbono es 3P_0 .

El ordenamiento de las energías individuales sigue en general la siguiente regla: escribiendo columnas para los orbitales permitidos en cada capa, en orden creciente de n (hacia la derecha) y de ℓ (hacia abajo), las energías crecientes se abarcan recorriendo las diagonales de abajo hacia arriba y de izquierda a derecha. Hay varias excepciones, como ocurre con el cromo ($Z=24$): $[\text{Ar}](3d)^5(4s)^1$, el cobre ($Z=29$): $[\text{Ar}](3d)^{10}(4s)^1$, el niobio ($Z=41$): $[\text{Kr}](4d)^4(5s)^1$, el molibdeno ($Z=42$): $[\text{Kr}](4d)^5(5s)^1$, el rutenio ($Z=44$): $[\text{Kr}](4d)^7(5s)^1$, el rodio ($Z=45$): $[\text{Kr}](4d)^8(5s)^1$, el paladio ($Z=46$): $[\text{Kr}](4d)^{10}$, la plata ($Z=47$): $[\text{Kr}](4d)^{10}(5s)^1$, etc.



Veamos ahora un ejemplo un poco más complicado, como el vanadio ($Z=23$), cuya configuración es $[\text{Ar}](3d)^3(4s)^2$. Los 3 electrones de los orbitales $3d$ pueden estar desapareados, de manera que el máximo valor para S es $3/2$; como se encuentran con los mismos números cuánticos n, ℓ y m_s , no pueden compartir los valores de m_ℓ , de manera que el valor de la proyección M resultante de sumar 3 espines con $m_\ell = -2, -1, 0, 1$ o 2 puede tomar valores extremos $M=-3$ o $M=+3$; esto nos indica que el máximo valor de L compatible con estas proyecciones es 3. Como hay menos de la mitad de los 10 electrones que caben en la subcapa $3d$, el valor que debe tomar J es $|3-3/2|=3/2$, y el estado fundamental para el V se escribe $^4F_{3/2}$.

[§]En lugar de facilitarse complicadamente.

Por último analizamos el caso del manganeso: $Z=25$, $[\text{Ar}] (3d)^5(4s)^2$. Los 5 espines pueden estar paralelos, con lo que el máximo valor de S es $5/2$; por otro lado, los 5 valores diferentes de m_ℓ que debemos abarcar nos llevan a la conclusión de que el valor de M resultante solo puede ser 0: el único valor de L compatible con el principio de exclusión es entonces 0. Vemos que no se genera ninguna disyuntiva acerca de si la capa está llena menos o más de la mitad, ya que con $L=0$ el único valor posible es para el momento angular total es $J=S$. El estado fundamental del Mn es entonces ${}^6S_{5/2}$.

También ocurrirá que $L=0$ cuando la capa esté completamente llena, ya que un razonamiento similar nos lleva a que las proyecciones M resultantes solo pueden ser nulas. En todas las configuraciones con capas completas o llenas justo hasta la mitad, para obtener el valor resultante de L deben considerarse solo el resto de las capas incompletas.

3.5. Métodos autoconsistentes: Hartree-Fock

La solución analítica del átomo con un núcleo con Z protones y N electrones orbitando a su alrededor es imposible (el hecho de que N puede diferir de Z incluye la alternativa de encontrar configuraciones para átomos ionizados). Sin embargo, muchas conclusiones pueden extraerse acerca del problema de autovalores para el hamiltoniano

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

mediante métodos aproximados. La autofunción de \hat{H} antisimétrica debe cumplir

$$\hat{H}\Psi_a(\boldsymbol{\xi}_1, \boldsymbol{\xi}_2, \dots, \boldsymbol{\xi}_N) = E\Psi_a(\boldsymbol{\xi}_1, \boldsymbol{\xi}_2, \dots, \boldsymbol{\xi}_N), \quad \text{con } \boldsymbol{\xi}_i = (\mathbf{r}_i, m_{s_i}).$$

El *método de Hartree* consiste en utilizar una función de onda construida mediante el producto directo (es decir, no antisimetrizada)

$$\Psi = \Psi_{\alpha_1}(\boldsymbol{\xi}_1)\Psi_{\alpha_2}(\boldsymbol{\xi}_2)\dots\Psi_{\alpha_N}(\boldsymbol{\xi}_N), \quad (24)$$

introduciendo el principio de exclusión para imponer que todos los estados individuales Ψ_{α_i} sean diferentes y ortogonales (base ortonormal). El procedimiento para encontrar las soluciones es utilizar el método variacional de Ritz, considerando las condiciones de normalización[¶]

$$\int d^3r |\psi_{\alpha_i}(\mathbf{r})|^2 = 1$$

como vínculos asociados a un multiplicador de Lagrange ε_{α_i} . Es decir queremos minimizar

$$\langle \tilde{H} \rangle = \langle \hat{H} \rangle - \sum_i \varepsilon_i \left(\int d^3r |\psi_{\alpha_i}(\mathbf{r})|^2 - 1 \right),$$

donde el valor de expectación de \hat{H} se calcula utilizando la función (24). Teniendo presente la ortonormalización de las ψ_{α_i} , este resulta

$$\langle \hat{H} \rangle = \sum_i \left\{ \int d^3r \left[\psi_{\alpha_i}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}) \right] \right\} + \sum_{i>j} \int d^3r \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{\alpha_i}^*(\mathbf{r}) \psi_{\alpha_j}^*(\mathbf{r}') \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}) \psi_{\alpha_j}(\mathbf{r}').$$

Produciendo entonces las variaciones $\{\delta\psi_{\alpha_j}\}$ (arbitrarias) para encontrar el extremo de $\langle \tilde{H} \rangle$, se arriba a las *ecuaciones de Hartree*

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + V_i(\mathbf{r}_i) \right] \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_{\alpha_i} \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i), \quad (25)$$

donde

$$V_i(\mathbf{r}_i) = \sum_{j \neq i} \int d^3r_j \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} |\psi_{\alpha_j}(\mathbf{r}_j)|^2$$

es el potencial electrostático que siente el i -ésimo electrón debido a la distribución de carga de los otros electrones. En realidad podríamos haber construido las ecuaciones (25) analizando todas las contribuciones al hamiltoniano que siente cada electrón. Es importante notar que, aunque aparentemente se presenta como un conjunto de ecuaciones desacopladas, en el potencial V_i intervienen las funciones de onda individuales de todos los otros electrones: deben resolverse autoconsistentemente mediante métodos numéricos, es decir, proponemos una primera aproximación $\{\psi_{\alpha_j}^{(0)}\}$ y encontramos una primera solución $\{\psi_{\alpha_j}^{(1)}\}$, que nos permite seguir con un proceso iterativo hasta lograr cierta convergencia al conjunto de soluciones buscadas.

[¶]Como utilizamos autofunciones de L_z (individual), la ortogonalidad hace que las coordenadas m_{s_i} desaparezcan.

Podemos hallar los valores de ε_{α_i} multiplicando las ecuaciones de Hartree (25) por $\psi_{\alpha_i}^*$ e integrando (ejercicio)

$$\varepsilon_{\alpha_i} = \int d^3r \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\nabla \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r})|^2 - \frac{Ze^2}{r^2} |\psi_{\alpha_i}(\mathbf{r})|^2 \right] + \sum_{j \neq i} \int d^3r \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_{\alpha_i}(\mathbf{r})|^2 |\psi_{\alpha_j}(\mathbf{r}')|^2$$

La magnitud $-\varepsilon_{\alpha_i}$ representa la energía de ionización, suponiendo que al remover el electrón del estado ψ_{α_i} el resto de los electrones no modifican su estado. Finalmente, la estimación para la energía total del átomo resulta (ejercicio)

$$E \equiv \langle \hat{H} \rangle = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{\alpha_i} - \sum_{i < j} \int d^3r \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_{\alpha_i}(\mathbf{r})|^2 |\psi_{\alpha_j}(\mathbf{r}')|^2.$$

En la *aproximación de Hartree-Fock* la función de onda es un determinante de Slater, de manera que automáticamente se satisface el principio de exclusión. Nuevamente, teniendo en cuenta la ortogonalidad de las ψ individuales, y dejando los detalles como ejercicio, obtenemos para el valor de expectación del hamiltoniano

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle = & \sum_i \int d^3r \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\nabla \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r})|^2 - \frac{Ze^2}{r^2} |\psi_{\alpha_i}(\mathbf{r})|^2 \right] + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d^3r \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_{\alpha_i}(\mathbf{r})|^2 |\psi_{\alpha_j}(\mathbf{r}')|^2 - \\ & - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \int d^3r \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{\alpha_i}^*(\mathbf{r}) \psi_{\alpha_j}^*(\mathbf{r}') \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}') \psi_{\alpha_j}(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Usando otra vez el método variacional de Ritz con las condiciones de normalización como vínculos se llega a las *ecuaciones de Hartree-Fock*

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right] \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \sum_j \psi_{\alpha_j}^*(\mathbf{r}') \left[\psi_{\alpha_j}(\mathbf{r}') \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}) - \psi_{\alpha_j}(\mathbf{r}) \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}') \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \right] = \varepsilon_{\alpha_i} \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}). \quad (26)$$

Estas ecuaciones son similares a las (25) de Hartree, apareciendo una diferencia en el último término de la izquierda

$$\begin{aligned} \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \left[|\psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}')|^2 \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}) - \sum_j \psi_{\alpha_j}^*(\mathbf{r}') \psi_{\alpha_j}(\mathbf{r}) \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}') \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \right] = \\ = - \sum_{j \neq i} \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{\alpha_j}^*(\mathbf{r}') \psi_{\alpha_j}(\mathbf{r}) \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}') \delta_{m_{s_i} m_{s_j}}. \end{aligned}$$

Los primeros tres términos de la izquierda de (26) se interpretan como antes, ya que involucran $i \neq j$: se trata del hamiltoniano de cada electrón en el campo coulombiano del núcleo “apantallado” por los otros electrones. El cuarto término es conocido como *de intercambio*: es un término no local (involucra $\mathbf{r}' \neq \mathbf{r}$), y se anula si $m_{s_j} \neq m_{s_i}$. La presencia de este término reduce los valores predichos para las energías de los estados fundamentales de los átomos.

También en este contexto puede verse que $-\varepsilon_{\alpha_i}$ representa la energía de ionización, multiplicando las ecuaciones de Hartree-Fock por $\psi_{\alpha_i}^*$ e integrando en \mathbf{r} . Así llegamos a

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\alpha_i} = & \int d^3r \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\nabla \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r})|^2 - \frac{Ze^2}{r^2} |\psi_{\alpha_i}(\mathbf{r})|^2 \right] + \\ & + \int d^3r \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{\alpha_i}^*(\mathbf{r}) \sum_j \psi_{\alpha_j}^*(\mathbf{r}') \left[\psi_{\alpha_j}(\mathbf{r}') \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}) - \psi_{\alpha_j}(\mathbf{r}) \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}') \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \right]. \end{aligned}$$

Nuevamente $-\varepsilon_{\alpha_i}$ es la energía requerida para arrancar el electrón del estado ψ_{α_i} mientras el resto de los electrones no cambia su estado, una hipótesis que se cumple mejor para átomos con muchos electrones. Las energías de cada configuración electrónica evaluadas con este modelo mejoran las predicciones del modelo de Hartree entre 10 % y 20 %.

4. Perturbaciones independientes del tiempo (basado en Zettili, Shankar, Merzbacher, etc.)

Si bien habíamos presentado el método perturbativo para problemas que no pueden resolverse exactamente, muchas situaciones pueden pensarse como leves alteraciones de otras que ya hemos resuelto. Presentaremos entonces la teoría de perturbaciones en este contexto, aplicándola a situaciones concretas que afectan al átomo de hidrógeno, pero cuya implementación puede extenderse a átomos multielectrónicos aun cuando el formalismo se torna bastante más complicado.

La teoría de perturbaciones se basa en suponer que el problema a resolver es levemente diferente de otro cuya solución resulta conocida:

$$\hat{H}_o|\phi_n\rangle = E_n^{(0)}|\phi_n\rangle .$$

El problema concreto a resolver

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

involucra el hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \hat{H}_p ,$$

donde \hat{H}_p es una perturbación que resulta muy pequeña frente a \hat{H}_o (más adelante se aclarará qué significa esta “pequeñez”). A menudo se toma entonces $\hat{H}_p = \lambda \hat{W}$, con $\lambda \ll 1$. En el caso no degenerado, es decir hay solo un estado $|\phi_n\rangle$ para cada autovalor $E_n^{(0)}$, deseamos aproximar una solución para el problema de autovalores

$$(\hat{H}_o + \lambda \hat{W})|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad (27)$$

proponiendo

$$\begin{cases} E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \\ |\psi_n\rangle = |\phi_n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \end{cases} \quad (28)$$

Representamos así la corrección de orden j con el supraíndice (j) . Es importante notar que estas expansiones no siempre convergen: la aproximación resulta satisfactoria cuando para $0 \neq \lambda \ll 1$ los estados generados difieren poco del caso $\lambda=0$ (claramente esto dependerá de la estructura propia de \hat{W}). Este es el verdadero significado de la “pequeñez” de la perturbación \hat{H}_p .

4.1. Estados no degenerados

Sustituyendo en (27)

$$\begin{aligned} (\hat{H}_o + \lambda \hat{W}) \left(|\phi_n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \right) = \\ \left(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \right) \left(|\phi_n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \right) . \end{aligned}$$

Como esto debe cumplirse para cualquier λ pequeño y arbitrario, deben igualarse entonces los coeficientes de cada potencia de λ :

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

$$\hat{H}_o|\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{W}|\phi_n\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|\phi_n\rangle \quad (29)$$

$$\hat{H}_o|\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{W}|\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|\phi_n\rangle . \quad (30)$$

Las $|\psi_n\rangle$ se parecen a las $|\phi_n\rangle$, por lo que en lugar de la normalización habitual se impone la condición

$$\langle \phi_n | \psi_n \rangle = 1 ,$$

que implica

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

para cualquier $\lambda \ll 1$, es decir

$$\langle \phi_n | \psi_n^{(1)} \rangle = \langle \phi_n | \psi_n^{(2)} \rangle = 0 ;$$

lo que esto significa es que $|\phi_n\rangle$, que es la aproximación de orden 0 para estimar $|\psi_n\rangle$, es ortogonal a todas las correcciones de orden superior.

Proyectando entonces (29) sobre $\langle \phi_n |$ vemos que la corrección de orden 1 para la autoenergía es

$$E_n^{(1)} = \langle \phi_n | \hat{W} | \phi_n \rangle, \quad \text{o bien} \quad \boxed{E_n = E_n^{(0)} + \langle \phi_n | \hat{H}_p | \phi_n \rangle} \quad (31)$$

Para expandir $|\psi_n^{(1)}\rangle$ en términos de la base $|\phi_m\rangle$ seguimos el procedimiento habitual

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \langle \phi_m | \psi_n^{(1)} \rangle |\phi_m\rangle.$$

Al proyectar (29) sobre $\langle \phi_m |$ ($m \neq n$) obtenemos los coeficientes de esta expansión

$$\langle \phi_m | \psi_n^{(1)} \rangle = \frac{\langle \phi_m | \hat{W} | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \quad (32)$$

es decir que, en primer orden,

$$\boxed{|\psi_n\rangle = |\phi_n\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_m | \hat{H}_p | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\phi_m\rangle}$$

Para obtener la corrección de segundo orden proyectamos ahora (30) sobre $\langle \phi_n |$, valiéndonos de la ortogonalidad entre $|\phi_n\rangle$ y $|\psi_n^{(j)}\rangle$, obteniendo

$$E_n^{(2)} = \langle \phi_n | \hat{W} | \psi_n^{(1)} \rangle.$$

Reemplazando la expresión que obtuvimos para $|\psi_n^{(1)}\rangle$, la estimación para la autoenergía al segundo orden resulta

$$\boxed{E_n = E_n^{(0)} + \langle \phi_n | \hat{H}_p | \phi_n \rangle + \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \phi_m | \hat{H}_p | \phi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}} \quad (33)$$

Es interesante notar que la corrección de segundo orden para la energía del estado fundamental siempre es negativa (ya que todos los numeradores son positivos y los denominadores, negativos). Si bien se pueden buscar correcciones superiores, en general con estas aproximaciones es suficiente en la mayoría de los casos de interés.

4.2. Estados degenerados

Cuando existen estados degenerados el formalismo anterior obviamente no puede aplicarse. Consideremos en particular el ejemplo simple de un espacio de 2 dimensiones cuyo hamiltoniano sin perturbar es degenerado

$$\hat{H}_o = \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 \\ 0 & \varepsilon \end{pmatrix},$$

mientras que la perturbación se escribe como

$$\hat{H}_p = \begin{pmatrix} 0 & \lambda \\ \lambda & 0 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \lambda \hat{W}.$$

Utilizando una notación similar a la anterior, tenemos

$$|\phi_a\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\phi_b\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad E_a^{(0)} = E_b^{(0)} = \varepsilon.$$

La corrección de orden 1 detallada en (31) para las energías se anula, pues los elementos diagonales de \hat{H}_p son 0. Estos resultados son incorrectos, ya que en este caso la matriz \hat{H} puede diagonalizarse de manera exacta (ejercicio), resultando

$$|\psi_a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad E_a = \varepsilon + \lambda, \quad |\psi_b\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad E_b = \varepsilon - \lambda.$$

Si bien el cambio de la base original $\{|\phi_a\rangle, |\phi_b\rangle\}$ a los autovectores resultantes aparece como algo repentino al cambiar de $\lambda=0$ a $\lambda \neq 0$, es importante señalar que los autovectores originales pueden combinarse libremente para generar infinitas bases posibles para el subespacio expandido por los autovectores (que en este caso son *todos* los vectores de nuestro espacio vectorial). En particular, como en este subespacio nuestro \hat{H}_o es degenerado y por

lo tanto proporcional a la identidad, siempre conmuta con \hat{H}_p , de manera que el cambio de base que diagonaliza a ambos operadores siempre está garantizado.

Volvamos entonces a la ecuación de autovalores

$$\hat{H}_o |\phi_n\rangle = E_n^{(0)} |\phi_n\rangle ,$$

y supongamos que tiene asociado un estado para cada autoenergía, excepto para $n = \nu$ en el que el autovalor $E_\nu^{(0)}$ está k veces degenerado

$$\hat{H}_o |\varphi_{\nu_\alpha}\rangle = E_\nu^{(0)} |\varphi_{\nu_\alpha}\rangle , \quad \alpha = 1, 2, \dots, k .$$

Si bien estas $\{|\varphi_{\nu_\alpha}\rangle\}$ no diagonalizan \hat{H}_p , sabemos que tenemos libertad para cambiar de base y que esa condición se cumpla. Deseamos entonces escribir la estimación de las soluciones de (27)

$$(\hat{H}_o + \hat{H}_p) |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle$$

mediante las expansiones (28), donde en particular

$$\begin{cases} E_{\nu_\alpha} = E_\nu^{(0)} + \lambda E_{\nu_\alpha}^{(1)} + \lambda^2 E_{\nu_\alpha}^{(2)} + \dots \\ |\psi_{\nu_\alpha}\rangle = |\phi_{\nu_\alpha}\rangle + \lambda |\psi_{\nu_\alpha}^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_{\nu_\alpha}^{(2)}\rangle + \dots \end{cases} \quad (\alpha = 1, 2, \dots, k) ,$$

para lo cual debemos exigir que estos vectores $\{|\phi_{\nu_\alpha}\rangle\}$ sean también autovectores de \hat{H}_p (además de ser autoestados de \hat{H}_o), es decir

$$|\phi_{\nu_\alpha}\rangle = \sum_{\beta} b_{\alpha\beta} |\varphi_{\nu_\beta}\rangle ,$$

de modo que cumpla a *primer orden* la ecuación de autovalores

$$(\hat{H}_o + \hat{H}_p) |\phi_{\nu_\alpha}\rangle = E_{\nu_\alpha} |\phi_{\nu_\alpha}\rangle \quad \Rightarrow \quad \sum_{\beta} b_{\alpha\beta} \left[E_\nu^{(0)} |\varphi_{\nu_\beta}\rangle + \hat{H}_p |\varphi_{\nu_\beta}\rangle \right] = E_{\nu_\alpha} \sum_{\beta} b_{\alpha\beta} |\varphi_{\nu_\beta}\rangle .$$

Proyectando sobre $\langle \varphi_{\nu_\alpha} |$

$$\sum_{\beta} b_{\alpha\beta} \left[E_\nu^{(0)} \delta_{\alpha\beta} + \langle \varphi_{\nu_\alpha} | \hat{H}_p | \varphi_{\nu_\beta} \rangle \right] = b_{\alpha\alpha} E_{\nu_\alpha}$$

obtenemos

$$b_{\alpha\alpha} E_{\nu_\alpha} = b_{\alpha\alpha} E_\nu^{(0)} + \sum_{\beta=1}^k b_{\alpha\beta} (\hat{H}_p)_{\alpha\beta} ,$$

donde conviene recalcar que los elementos de matriz $(\hat{H}_p)_{\alpha\beta}$ están calculados en la base original $\{|\varphi_{\nu_\alpha}\rangle\}$. Recordando que (a primer orden)

$$\Delta E_{\nu_\alpha}^{(1)} \equiv E_{\nu_\alpha} - E_\nu^{(0)} = \lambda E_{\nu_\alpha}^{(1)} ,$$

la expresión anterior puede expresarse como

$$\sum_{\beta=1}^k b_{\alpha\beta} \left[\hat{W}_{\alpha\beta} - E_{\nu_\alpha}^{(1)} \delta_{\alpha\beta} \right] = 0 \quad (\alpha = 1, 2, \dots, k) .$$

Esto representa un sistema de k ecuaciones con k incógnitas (los coeficientes $b_{\alpha\beta}$). Para que la única solución no sea la trivial debe cumplirse

$$\det \left(\hat{W} - E_{\nu_\alpha}^{(1)} \hat{I} \right) = 0 ,$$

que resulta muy similar a una ecuación característica para autovalores: en general tiene k raíces reales (porque \hat{H}_p es hermitiano) diferentes $E_{\nu_\alpha}^{(1)}$, en cuyo caso se levanta la degeneración para E_{ν_α} , y tendremos k correcciones para $E_\nu^{(0)}$.

También en este caso se proponen aproximaciones análogas a las expansiones (28)

$$\begin{cases} E_{\nu_\alpha} = E_\nu^{(0)} + \lambda E_{\nu_\alpha}^{(1)} + \lambda^2 E_{\nu_\alpha}^{(2)} + \dots \\ |\psi_{\nu_\alpha}\rangle = |\phi_{\nu_\alpha}\rangle + \lambda |\psi_{\nu_\alpha}^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_{\nu_\alpha}^{(2)}\rangle + \dots \end{cases} \quad (34)$$

con restricciones similares a las del caso no degenerado

$$\langle \phi_{\nu_\alpha} | \psi_{\nu_\alpha} \rangle = 1 \quad (\alpha = 1, 2, \dots, k) ,$$

lo que como sabemos implica

$$\langle \phi_{\nu_\alpha} | \psi_{\nu_\alpha}^{(1)} \rangle = \langle \phi_{\nu_\alpha} | \psi_{\nu_\alpha}^{(2)} \rangle + \dots = 0 .$$

Con esta notación, a orden 0 podemos expandir las nuevas autofunciones del subespacio originalmente asociado con $E_\nu^{(0)}$ como

$$|\psi_{\nu_\alpha}^{(0)}\rangle \equiv |\phi_{\nu_\alpha}\rangle = \sum_{\beta} b_{\alpha\beta} |\phi_{\nu_\beta}\rangle , \quad (\text{con la condición } \langle \phi_{\nu_\alpha} | \phi_{\nu_\beta} \rangle = \delta_{\alpha\beta}) .$$

En este subespacio las k ecuaciones análogas a la (29) se escriben

$$\hat{H}_o |\psi_{\nu_\alpha}^{(1)}\rangle + \hat{W} |\phi_{\nu_\alpha}\rangle = E_\nu^{(0)} |\psi_{\nu_\alpha}^{(1)}\rangle + E_{\nu_\alpha}^{(1)} |\phi_{\nu_\alpha}\rangle , \quad (35)$$

de manera que proyectando sobre $\langle \phi_{\nu_\alpha} |$, nuevamente vemos que la corrección de primer orden a $E_\nu^{(0)}$ es

$$E_{\nu_\alpha}^{(1)} = \langle \phi_{\nu_\alpha} | \hat{W} | \phi_{\nu_\alpha} \rangle ,$$

que es precisamente la definición que acompañó el proceso de diagonalización de $\hat{H}_p = \lambda \hat{W}$. Al igual que en el caso no degenerado, puede expandirse $|\psi_{\nu_\alpha}^{(1)}\rangle$ en términos de la base $\{|\phi_m\rangle\}$

$$|\psi_{\nu_\alpha}^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq \nu_\alpha} \langle \phi_m | \psi_{\nu_\alpha}^{(1)} \rangle |\phi_m\rangle .$$

Para obtener los coeficientes $\langle \phi_m | \psi_{\nu_\alpha}^{(1)} \rangle$ proyectamos (35) sobre $\langle \phi_m |$

$$\langle \phi_m | \hat{H}_o | \psi_{\nu_\alpha}^{(1)} \rangle + \langle \phi_m | \hat{W} | \phi_{\nu_\alpha} \rangle = E_\nu^{(0)} \langle \phi_m | \psi_{\nu_\alpha}^{(1)} \rangle + E_{\nu_\alpha}^{(1)} \langle \phi_m | \phi_{\nu_\alpha} \rangle ,$$

donde deben distinguirse los casos en que m es alguno de los ν_β correspondientes a los $|\phi_{\nu_\beta}\rangle$ que expanden el espacio asociado a $E_\nu^{(0)}$: en ese caso la expresión anterior no provee ninguna información acerca de los coeficientes $\langle \phi_{\nu_\beta} | \psi_{\nu_\alpha}^{(1)} \rangle$ (ejercicio). Aunque no lo demostraremos aquí, todos esos coeficientes se anulan, mientras que para $m \neq \nu_\beta$ obtenemos una expresión idéntica a la (32) del caso no degenerado

$$\langle \phi_m | \psi_{\nu_\alpha}^{(1)} \rangle = \frac{\langle \phi_m | \hat{W} | \phi_{\nu_\alpha} \rangle}{E_\nu^{(0)} - E_m^{(0)}} ,$$

es decir que, en primer orden,

$$|\psi_{\nu_\alpha}\rangle = |\phi_{\nu_\alpha}\rangle + \sum_{E_m^{(0)} \neq E_\nu^{(0)}} \frac{\langle \phi_m | \hat{H}_p | \phi_{\nu_\alpha} \rangle}{E_\nu^{(0)} - E_m^{(0)}} |\phi_m\rangle$$

Para la corrección de segundo orden en las autoenergías proyectamos la expresión análoga a la (30) para el caso no degenerado

$$\hat{H}_o |\psi_{\nu_\alpha}^{(2)}\rangle + \hat{W} |\psi_{\nu_\alpha}^{(1)}\rangle = E_\nu^{(0)} |\psi_{\nu_\alpha}^{(2)}\rangle + E_{\nu_\alpha}^{(1)} |\psi_{\nu_\alpha}^{(1)}\rangle + E_{\nu_\alpha}^{(2)} |\phi_{\nu_\alpha}\rangle .$$

sobre $\langle \phi_{\nu_\alpha} |$

$$0 + \langle \phi_{\nu_\alpha} | \hat{W} | \psi_{\nu_\alpha}^{(1)} \rangle = 0 + E_{\nu_\alpha}^{(2)}$$

y sustituimos la expansión obtenida para $|\psi_{\nu_\alpha}^{(1)}\rangle$ obteniendo

$$E_{\nu_\alpha} = E_\nu^{(0)} + \langle \phi_{\nu_\alpha} | \hat{H}_p | \phi_{\nu_\alpha} \rangle + \sum_{E_m^{(0)} \neq E_\nu^{(0)}} \frac{|\langle \phi_m | \hat{H}_p | \phi_{\nu_\alpha} \rangle|^2}{E_\nu^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

Estas expresiones son *muy* parecidas a las del caso no degenerado: cambia la restricción sobre los sumandos (siempre evitando las singularidades en los términos), y además involucra el cambio de base que permite diagonalizar simultáneamente \hat{H}_o y \hat{H}_p (o \hat{W}) en el subespacio asociado a $E_\nu^{(0)}$.

Es importante resaltar que en muchos casos se mantendrá la degeneración de E_n , al menos parcialmente: algunos estados se desdoblarán, pero otros tal vez sigan asociándose a una misma autoenergía. Tal como lo hemos presentado aquí, para estados degenerados suele resultar suficiente la aproximación de orden cero para el cambio de base a $\{|\psi_{n\beta}\rangle\}$ (en ese subespacio), y de allí pasar a la corrección de orden 1 en las energías.

4.3. Efecto Stark

El efecto de un campo electrostático en los niveles de energía de un átomo se denomina *efecto Stark*. En el caso del átomo de hidrógeno, la interacción puede tomarse como una perturbación al hamiltoniano

$$\hat{H}_o = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r}, \quad (36)$$

cuyas soluciones (ignoramos el espín) ya conocemos

$$\langle r\theta\varphi | n\ell m \rangle = \psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = R_{n\ell} Y_\ell^m(\theta, \varphi).$$

El campo eléctrico $\mathbf{E} = E\hat{k}$ agrega una perturbación

$$\hat{H}_p = e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r} = eEz.$$

Para analizar el caso del estado fundamental, notamos que este es no degenerado, de modo que aplicamos la expresión (33)

$$E_{100} = E_{100}^{(0)} + eE \langle 100 | z | 100 \rangle + e^2 E^2 \sum_{n\ell m \neq 100} \frac{|\langle n\ell m | z | 100 \rangle|^2}{E_{100}^{(0)} - E_{n\ell m}^{(0)}}.$$

El término de primer orden se anula porque $z = r \cos \theta$ es impar en $\cos \theta$ y las ψ_{100} tienen paridad definida: no hay corrección lineal en E . Esto puede interpretarse físicamente, porque la simetría esférica de la distribución de carga del estado $1s$ hace que se anule el momento dipolar eléctrico permanente. Para el estado fundamental entonces solo existe el efecto Stark cuadrático, que da lugar a un corrimiento en la energía

$$\Delta E = e^2 E^2 \sum_{n\ell m \neq 100} \frac{|\langle n\ell m | z | 100 \rangle|^2}{E_{100}^{(0)} - E_{n\ell m}^{(0)}}.$$

Para los estados excitados el planteo cambia, porque con $n \geq 2$ hay degeneración (n valores posibles para las proyecciones ℓ). Veamos explícitamente el caso $n = 2$: en ausencia de campo eléctrico, los estados $|200\rangle$, $|211\rangle$, $|210\rangle$ y $|21-1\rangle$ comparten la autoenergía

$$E_2 = -\frac{\text{Ry}}{4} = -\frac{1}{4} \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} = -\frac{13,6}{4} \text{eV}.$$

Para ver qué ocurre al aplicar el campo eléctrico, calculemos primero los elementos de matriz de \hat{H}_p en este subespacio, que esencialmente implica evaluar $\langle 2\ell'm' | z | 2\ell m \rangle$. Para ello tenemos en cuenta que como

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

no depende de φ , los elementos de matriz se anulan si $m' \neq m$. Además, como z es impar en $\cos \theta$, $|2\ell'm'\rangle$ y $|2\ell m\rangle$ deben tener paridades opuestas para que los elementos de matriz sean distintos de cero: solo sobreviven las combinaciones $2p$ con $2s$, pero con $m' = m$, es decir $|210\rangle$ con $|200\rangle$. Queda como ejercicio ver que en términos del radio de Bohr $a_o = \hbar^2/(\mu e^2)$ este elemento resulta

$$\langle 200 | z | 210 \rangle = \int_0^\infty dr r^2 R_{20}^*(r) R_{21}(r) \int d\Omega Y_0^{0*}(\theta, \varphi) (r \cos \theta) Y_1^0(\theta, \varphi) = -3a_o.$$

Tomando el ordenamiento para los elementos de la base de este subespacio como $|200\rangle$, $|211\rangle$, $|210\rangle$ y $|21-1\rangle$, la matriz que debemos diagonalizar

$$\hat{H}_p = -3eEa_o \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

es esencialmente una matriz 2×2 (muy parecida a σ_x), cuyos autovalores resultan

$$\Delta E_{2,1}^{(1)} = -3eEa_o, \quad \Delta E_{2,2}^{(1)} = E_{2,4}^{(1)} = 0, \quad \Delta E_{2,3}^{(1)} = +3eEa_o.$$

A primer orden entonces nos queda

$$E_{2,1} = -\frac{\text{Ry}}{4} - 3eEa_o, \quad E_{2,2} = E_{2,4} = -\frac{\text{Ry}}{4}, \quad E_{2,3} = -\frac{\text{Ry}}{4} + 3eEa_o.$$

Vemos que se remueve parcialmente la degeneración, ya que hay dos estados que siguen compartiendo la misma autoenergía. Los autovectores correspondientes (a orden cero) son entonces

$$|\psi_2\rangle_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|200\rangle + |210\rangle), \quad |\psi_2\rangle_2 = |211\rangle, \quad |\psi_2\rangle_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|200\rangle - |210\rangle), \quad |\psi_2\rangle_4 = |21-1\rangle.$$

En estos resultados se nota que la perturbación anuló la invarianza rotacional del sistema: como $[\hat{L}^2, \mathbf{r}] \neq 0$, se mezclaron algunos estados con diferente ℓ .

4.4. Estructura fina del átomo de hidrógeno

La teoría de perturbaciones permite calcular diferentes correcciones para los niveles de energía del átomo de hidrógeno, como veremos a continuación.

4.4.1. Acoplamiento espín-órbita

El acoplamiento espín-órbita surge de la interacción del electrón con el campo magnético orbital generado por el protón. Clásicamente, desde el referencial del electrón (que se mueve a velocidad $\mathbf{v} = \mathbf{p}/\mu$) el protón se encuentra orbitando a su alrededor a velocidad $-\mathbf{v}$; el campo magnético que ve el electrón entonces es

$$\mathbf{B} = -\frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{E} = \frac{1}{\mu c} \mathbf{E} \times \mathbf{p},$$

donde $\mathbf{E} = e\mathbf{r}/r^3$ es el campo eléctrico resultante de la interacción coulombiana. Para otros potenciales centrales $V(r) = -e\phi(r)$, podemos escribir de manera análoga

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla\phi = \frac{1}{e} \nabla V(r) = \frac{1}{e} \frac{\mathbf{r}}{r} \frac{dV}{dr},$$

de donde

$$\mathbf{B} = \frac{1}{e\mu c} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \frac{1}{e\mu c} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{L}.$$

El espín interactúa con este campo a través de su momento dipolar magnético $\boldsymbol{\mu}_s = -e/(\mu c) \mathbf{S}$ (tomando la razón giromagnética $g_s = 2$); trasladado a la cuántica, el hamiltoniano que representa el acoplamiento espín-órbita resulta

$$\hat{H}_{SO} = -\hat{\boldsymbol{\mu}}_s \cdot \hat{\mathbf{B}} = \frac{e}{\mu c} \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{B}} = \frac{1}{\mu^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}.$$

Esta interacción se ha calculado desde el referencial del electrón en movimiento, que obviamente no es inercial. Al transformar al sistema centro de masa (el núcleo), que debe hacerse dentro de la teoría relativista, surge una precesión de $\boldsymbol{\mu}_s$, conocida como *precesión de Thomas*. Esto hace que la energía de interacción resulte la mitad de lo que desarrollamos en la expresión anterior, es decir

$$\hat{H}_{SO} = \frac{1}{2\mu^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}.$$

Para el caso particular del átomo de hidrógeno, $V(r) = -e^2/r$, de modo que

$$\hat{H}_{SO} = \frac{e^2}{2\mu^2 c^2} \frac{1}{r^3} \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}.$$

Usamos entonces el método perturbativo para ver cómo se modifican los niveles de energía de (36) por esta interacción

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \hat{H}_{SO}.$$

Como siempre, tenemos la opción de trabajar con la base de autovectores de \hat{L}^2 , \hat{S}^2 , \hat{L}_z y \hat{S}_z , o con los autoestados de \hat{L}^2 , \hat{S}^2 , \hat{J}^2 y \hat{J}_z . Si bien para \hat{H}_o es lo mismo, la segunda base ($|n\ell jm\rangle$) es la más adecuada para representar \hat{H}_{SO} , pues se trata de autofunciones comunes de \hat{H}_o y \hat{H}_{SO} (la perturbación ya es *diagonal* en esta base). Habíamos explicitado estos autoestados en términos de las funciones espín-angulares $\mathcal{Y}_\ell^{\ell \pm \frac{1}{2}, m}(\theta, \varphi)$

$$\Psi_{n,\ell,j=\ell \pm \frac{1}{2},m} = R_{n\ell} \mathcal{Y}_\ell^{\ell \pm \frac{1}{2}, m} = R_{n\ell}(r) \left[\sqrt{\frac{\ell \mp m + \frac{1}{2}}{2\ell + 1}} Y_\ell^{m+\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) |-\rangle + \sqrt{\frac{\ell \pm m + \frac{1}{2}}{2\ell + 1}} Y_\ell^{m-\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) |+\rangle \right].$$

Evaluamos entonces los valores de expectación de $\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}} = (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2)/2$

$$\langle n\ell jm | \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}} | n\ell jm \rangle = \frac{\hbar^2}{2} \left[j(j+1) - \ell(\ell+1) - \frac{3}{4} \right].$$

Así, los autovalores de \hat{H} a primer orden son

$$E_{n\ell j} = E_n^{(0)} + \langle n\ell jm | \hat{H}_{SO} | n\ell jm \rangle = -\frac{e^2}{2a_o} \frac{1}{n^2} + \frac{e^2 \hbar^2}{4\mu^2 c^2} \left[j(j+1) - \ell(\ell+1) - \frac{3}{4} \right] \left\langle n\ell \left| \frac{1}{r^3} \right| n\ell \right\rangle.$$

Habíamos calculado hace tiempo el último factor como

$$\left\langle n\ell \left| \frac{1}{r^3} \right| n\ell \right\rangle = \frac{2}{n^3 \ell(\ell+1)(2\ell+1) a_o^3},$$

de modo que, recordando que los niveles de energía del átomo de hidrógeno se pueden escribir como $E_n^{(0)} = -\alpha^2 \mu c^2 / (2n^2)$, donde $\alpha = e^2 / (\hbar c) \simeq 1/137$ es la constante de estructura fina, la corrección de primer orden debida al acoplamiento espín-órbita resulta

$$\Delta E_{SO}^{(1)} = -\frac{E_n^{(0)} \alpha^2}{n} \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - 3/4}{\ell(\ell+1)(2\ell+1)} = \frac{\alpha^4 \mu c^2}{2n^3} \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - 3/4}{\ell(\ell+1)(2\ell+1)}. \quad (37)$$

Esta expresión es válida solo para $\ell \neq 0$, pues $\langle 1/r^3 \rangle$ diverge en los estados $|n0\rangle$. Sin embargo, el numerador de (37) se anula, y mediante cálculos dentro de la mecánica cuántica relativista se ve que también para $\ell = 0$ la contribución $\Delta E_{SO}^{(1)}$ resulta finita, pues el segundo factor de la derecha vale 1: esta corrección de estructura fina no se debe en realidad al acoplamiento espín-órbita[†] sino que es un efecto puramente explicado desde la cuántica relativista.

4.4.2. Corrección relativista

Otra corrección relativista se introduce a través de la energía cinética: como vimos en clásica, cuando las velocidades de una masa son bastante menores a la de la luz, podemos aproximar

$$T = \sqrt{p^2 c^2 + \mu^2 c^4} - \mu c^2 \simeq \frac{p^2}{2\mu} - \frac{p^4}{8\mu^3 c^2} + \dots$$

Cuando trasladamos este desarrollo a la cuántica, separamos entonces en el hamiltoniano el término \hat{H}_R llamado *corrección relativista*

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \hat{H}_R, \quad \hat{H}_R = -\frac{\hat{p}^4}{8\mu^3 c^2}.$$

Es importante notar que $[\hat{p}^4, \hat{L}^2] = 0 = [\hat{p}^4, \hat{L}_k]$, pues como ya sabíamos \hat{p}^2 es un escalar. Esto implica que la perturbación \hat{H}_R es diagonal si utilizamos la base $|n\ell jm\rangle^{**}$. Para el átomo de hidrógeno podemos estimar la corrección a primer orden en los niveles de energía como

$$\Delta E_R^{(1)} = \langle n\ell jm | \hat{H}_R | n\ell jm \rangle = -\frac{1}{8\mu^3 c^2} \langle \hat{p}^4 \rangle_{|n\ell jm\rangle}.$$

Si bien es posible evaluar $\langle \hat{p}^4 \rangle$ en los estados $|n\ell jm\rangle$, más sencillo resulta notar que

$$\frac{\hat{p}^4}{4\mu^2} = \left(\frac{\hat{p}^2}{2\mu} \right)^2 = \left(\hat{H}_o + \frac{e^2}{r} \right)^2,$$

con lo cual

$$\Delta E_R^{(1)} = -\frac{1}{2\mu c^2} \left[\left(E_n^{(0)} \right)^2 + 2E_n^{(0)} e^2 \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{|n\ell jm\rangle} + e^4 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{|n\ell jm\rangle} \right].$$

Del teorema virial sabemos que

$$-\left\langle \frac{e^2}{r} \right\rangle_{|n\ell jm\rangle} = 2E_n^{(0)},$$

[†]Pues no tiene sentido para $\ell=0$,

^{**}¡Otra vez nos salvamos de diagonalizar!

y también habíamos calculado

$$\left\langle \frac{e^4}{r^2} \right\rangle_{|n\ell jm\rangle} = \frac{e^4}{a_0^2 n^3 (\ell + \frac{1}{2})} = \frac{4(E_n^{(0)})^2 n}{\ell + \frac{1}{2}}.$$

Entonces tenemos

$$\Delta E_R^{(1)} = -\frac{\alpha^4 \mu c^2}{8n^4} \left(\frac{8n}{2\ell + 1} - 3 \right) = \frac{\alpha^2 E_n^{(0)}}{4n^2} \left(\frac{8n}{2\ell + 1} - 3 \right). \quad (38)$$

Esta corrección es del mismo orden de magnitud que la $\Delta E_{SO}^{(1)}$, siendo ambas de alrededor de 10^{-3} eV.

La “estructura fina” del hidrógeno se obtiene entonces considerando las dos correcciones anteriores

$$\Delta E_{EF}^{(1)} = \Delta E_{SO}^{(1)} + \Delta E_R^{(1)} = \frac{\alpha^4 \mu c^2}{2n^3} \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - 3/4}{\ell(\ell+1)(2\ell+1)} - \frac{\alpha^4 \mu c^2}{8n^4} \left(\frac{8n}{2\ell+1} - 3 \right).$$

Se deja como ejercicio realizar las sustituciones correspondientes a $j = \ell \pm 1/2$ (conviene hacerlo por separado), lo que nos permite escribir

$$\Delta E_{EF}^{(1)} = \frac{\alpha^4 \mu c^2}{8n^4} \left(3 - \frac{8n}{2j+1} \right).$$

Resumiendo entonces, los niveles de energía del hidrógeno incluyendo las correcciones de estructura fina a primer orden son

$$E_{nj} = E_n^{(0)} \left[1 + \frac{\alpha^2}{4n^2} \left(\frac{8n}{2j+1} - 3 \right) \right]. \quad (39)$$

En esta expresión se pone en evidencia que, a diferencia de las $E_n^{(0)}$, que están degeneradas para todas las proyecciones ℓ , los niveles E_{nj} se desdoblán en dos, ya que para cada valor de ℓ hay dos valores posibles de $j = \ell \pm 1/2$.

Existe además otra corrección, bastante menor, denominada *estructura hiperfina*, la cual proviene de la interacción del espín del electrón con el del protón del núcleo: el estado $1S_{1/2}$ se desdobra en dos niveles cuyas energías se separan $5,89 \times 10^{-6}$ eV. Las transiciones correspondientes al decaimiento de la configuración de dos espines paralelos a la de antiparalelos origina la emisión de fotones de longitud de onda de 21 cm (1420 MHz). Esta radiación puede penetrar las grandes nubes de polvo cósmico interestelar, que son opacas para la luz visible, lo que se aprovecha en radioastronomía: de su intensidad, ensanchamiento y corrimiento Doppler se obtiene información sobre la densidad, temperatura y movimiento de las nubes de hidrógeno interestelares e intergalácticas.

4.5. Efecto Zeeman anómalo

Ya hemos visto que bajo la acción de un campo magnético externo uniforme sobre una partícula de masa μ y carga q , podemos elegir una transformación canónica $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - (q/c)\mathbf{A}$, donde $\mathbf{A} = (\mathbf{B} \times \mathbf{r})/2$ es el potencial vector para este campo, que nos permite escribir el hamiltoniano de la partícula en cuestión como

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \left(\mathbf{p} - \frac{q}{c} \right)^2 + V(\mathbf{r}),$$

y en el gauge de Coulomb ($\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$) resulta

$$\hat{H} = \hat{H}_o - \frac{q}{2\mu c} \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{L}} + \frac{q^2}{2\mu c^2} A^2 = \hat{H}_o - \hat{\boldsymbol{\mu}}_L \cdot \mathbf{B} + \frac{q^2}{2\mu c^2} A^2 \quad \left(\hat{\boldsymbol{\mu}}_L \equiv \frac{q\hat{\mathbf{L}}}{2\mu c} \right),$$

donde aquí \hat{H}_o representa el hamiltoniano sin campo. Para el caso del átomo de hidrógeno ($q = -e$, $V(r) = -e^2/r$), y considerando $\mathbf{B} = B\hat{k}$,

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \mathbf{p}^2 - \frac{e^2}{r} + \frac{eB}{2\mu c} \hat{L}_z + \frac{e^2 B^2}{8\mu c^2} (x^2 + y^2).$$

El último término resulta muy pequeño al considerar un átomo aislado, de modo que definiendo el “magnetón de Bohr” $\mu_B = e\hbar/(2\mu c)$, nos queda

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \frac{\mu_B B}{\hbar} \hat{L}_z.$$

Al no considerar el espín, habíamos visto que las autofunciones $|n\ell m_\ell\rangle$ de \hat{H}_o son también autofunciones de \hat{L}_z , lo que nos permitía obtener el desdoblamiento *Zeeman normal*, correspondiente a la interacción del momento magnético orbital $\hat{\mu}_L$ con el campo externo. También habíamos mencionado que en lugar de tener un desdoblamiento en un número impar $(2\ell+1)$ de niveles, los datos experimentales evidencian un número par. Es necesario entonces incluir el estado de espín de los electrones, es decir describir también la interacción del momento magnético intrínseco $\hat{\mu}_S$ con \mathbf{B} . El hamiltoniano de Zeeman entonces resulta

$$\hat{H}_Z = -\hat{\mu}_L \cdot \mathbf{B} - \hat{\mu}_S \cdot \mathbf{B} = \frac{e}{2\mu c} \hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{B} + \frac{e}{\mu c} \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{B} = \frac{eB}{2\mu c} (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z).$$

Como también aquí esperamos que esta corrección sea pequeña la planteamos como una perturbación a \hat{H}_o , de manera que compite entonces con \hat{H}_{SO} y con \hat{H}_R (que son comparables). Por eso suele separarse el caso de campo fuerte del de campo débil, aludiendo a la comparación entre estas correcciones. Nos referimos así al caso de campo fuerte cuando

$$\langle \hat{H}_Z \rangle \gg \Delta E_{SO} \Rightarrow \mu_B B \gg \frac{\hbar^2 e^2}{2\mu c^2 a_o^3} \equiv W.$$

En este caso despreciamos $\hat{H}_{EF} = \hat{H}_{SO} + \hat{H}_R$, es decir consideramos en la perturbación solo el hamiltoniano Zeeman:

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \frac{eB}{2\mu c} (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z).$$

Como \hat{H} conmuta con \hat{H}_o , directamente computamos las correcciones en los estados $|n\ell m_\ell m_s\rangle$

$$E_{n(\ell)m_\ell m_s} = E_n^{(0)} + \frac{eB\hbar}{2\mu c} (m_\ell + 2m_s).$$

$$E_1^{(0)} \begin{array}{l} |1, 0, 0, \pm 1/2\rangle \\ B = 0 \end{array} \begin{array}{l} \xrightarrow{|1, 0, 0, +1/2\rangle} E_1^{(0)} + \mu B \\ \xrightarrow{|1, 0, 0, -1/2\rangle} E_1^{(0)} - \mu B \end{array}$$

$$E_2^{(0)} \begin{array}{l} |2, 1, m_\ell, \pm 1/2\rangle \\ B = 0 \end{array} \begin{array}{l} \xrightarrow{|2, 1, 1, 1/2\rangle} E_2^{(0)} + 2\mu B \\ \xrightarrow{|2, 0, 0, 1/2\rangle} E_2^{(0)} + \mu B \\ \xrightarrow{|2, 1, 1, -1/2\rangle} E_2^{(0)} \\ \xrightarrow{|2, -1, 1, 1/2\rangle} E_2^{(0)} \\ \xrightarrow{|2, 1, 0, -1/2\rangle} E_2^{(0)} - \mu B \\ \xrightarrow{|2, 0, 0, -1/2\rangle} E_2^{(0)} - \mu B \\ \xrightarrow{|2, 1, -1, -1/2\rangle} E_2^{(0)} - 2\mu B \end{array}$$

El segundo término de la derecha se conoce como *desplazamiento de Paschen-Back*. Vemos así que la degeneración $g_n = n^2$ que hay para $B = 0$ se levanta parcialmente cuando se activa el campo externo, y solo siguen siendo degenerados los estados para los cuales se tienen valores iguales de $(m_\ell + 2m_s)$.

En el caso de campo débil, es decir cuando $\mu_B B \ll \hbar^2 e^2 / (2\mu c^2 a_o^3)$, el hamiltoniano de estructura fina será dominante; conviene entonces utilizar la base que lo diagonaliza, es decir $|n\ell j m_j\rangle$. Escribimos entonces

$$\hat{H}_Z = \frac{eB}{2\mu c} (\hat{J}_z + \hat{S}_z),$$

de manera que las correcciones a las autoenergías resultan

$$\Delta E_Z^{(1)} = \langle n\ell j m_j | \hat{H}_Z | n\ell j m_j \rangle = \frac{eB}{2\mu c} \langle n\ell j m_j | (\hat{J}_z + \hat{S}_z) | n\ell j m_j \rangle.$$

Los valores de expectación de \hat{J}_z se evalúan fácilmente

$$\langle n\ell j m_j | \hat{J}_z | n\ell j m_j \rangle = \hbar m_j,$$

mientras que los $\langle \hat{S}_z \rangle$ se calculan utilizando el hecho de que

$$\langle n\ell j m_j | \hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | n\ell j m_j \rangle = \frac{1}{2} \langle n\ell j m_j | (\hat{J}^2 + \hat{S}^2 - \hat{L}^2) | n\ell j m_j \rangle = \hbar^2 \frac{j(j+1) + s(s+1) - \ell(\ell+1)}{2};$$

aprovechando el teorema de Wigner-Eckhart (16), y en particular el teorema de proyección (19), que permite relacionar los elementos de matriz de \hat{S}_z (\hat{S}_0) con los de \hat{J}_z (\hat{J}_0), podemos escribir (ejercicio)

$$\langle n\ell j m_j | \hat{S}_z | n\ell j m_j \rangle = \frac{\langle n\ell j m_j | \hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | n\ell j m_j \rangle}{\hbar^2 j(j+1)} \langle n\ell j m_j | \hat{J}_z | n\ell j m_j \rangle.$$

Así, la corrección a primer orden debida a \hat{H}_Z resulta

$$\Delta E_Z^{(1)} = \frac{eB\hbar}{2\mu c} \left[1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - \ell(\ell+1)}{2j(j+1)} \right] m_j = \frac{eB\hbar}{2\mu c} g_j m_j = \mu_B B g_j m_j,$$

donde

$$g_j = \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - \ell(\ell+1)}{2j(j+1)}$$

es la razón giromagnética o factor de Landé.

Reuniendo las correcciones de estructura fina y la correspondiente al campo magnético débil, los niveles de energía pueden escribirse como

$$E_{nj} = E_n^{(0)} + \Delta E_{EF}^{(1)} + \Delta E_Z^{(1)} = E_n^{(0)} \left[1 + \frac{\alpha^2}{4n^2} \left(\frac{8n}{2j+1} - 3 \right) \right] + \frac{eB\hbar}{2\mu c} g_j m_j .$$

5. Perturbaciones dependientes del tiempo (basado en Zettili, Shankar, Merzbacher, etc.)

5.1. Diferentes representaciones

Como vamos a abarcar problemas con hamiltonianos que pueden depender del tiempo, repasamos cómo describir la evolución temporal de un sistema cuántico. Hay varias representaciones para poder hacerlo, y ya habíamos presentado la de Schrödinger y la de Heisenberg; agregaremos ahora además la representación interacción, que conjuga los dos enfoques anteriores.

5.1.1. Representación de Schrödinger

Este es el marco habitual en el que trabajamos: los vectores de estado evolucionan en el tiempo, pero los operadores asociados a las variables dinámicas no lo hacen (en general). La evolución de los vectores de estado está regida por la ecuación de Schrödinger

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

Ya vimos que para el caso de hamiltonianos independientes del tiempo podemos utilizar el operador de propagación temporal

$$\hat{U}_t = e^{-\frac{it}{\hbar} \hat{H}}$$

para expresar la evolución de un estado a partir del ket en $t=0$

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{it}{\hbar} \hat{H}} |\psi(0)\rangle = \hat{U}_t |\psi(0)\rangle , \quad (40)$$

o bien a partir del vector de estado en algún t_i

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_i) |\psi(t_i)\rangle = e^{-\frac{i(t-t_i)}{\hbar} \hat{H}} |\psi(t_i)\rangle .$$

5.1.2. Representación de Heisenberg

En esta representación los vectores de estado no cambian en el tiempo (siempre con hamiltonianos independientes del tiempo)

$$|\psi(t)\rangle_H = \hat{U}_t^\dagger |\psi(t)\rangle = e^{\frac{it}{\hbar} \hat{H}} |\psi(t)\rangle = |\psi(0)\rangle ,$$

sino que son los operadores los que evolucionan. Por supuesto, en esta representación no hay una ecuación de Schrödinger, pues

$$\frac{d|\psi(t)\rangle_H}{dt} = 0 .$$

A partir de la representación de Schrödinger deducimos ahora la evolución para los operadores \hat{A}_H en esta otra representación. Ya que los valores de expectación deben coincidir en ambas representaciones,

$$\langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle = \langle \psi(0) | e^{\frac{it}{\hbar} \hat{H}} \hat{A} e^{-\frac{it}{\hbar} \hat{H}} | \psi(0) \rangle = \langle \psi(0) | \hat{A}_H | \psi(0) \rangle = \langle \hat{A} \rangle_H .$$

Como $|\psi(0)\rangle = |\psi(t)\rangle_H$, identificamos

$$\hat{A}_H(t) = e^{\frac{it}{\hbar} \hat{H}} \hat{A} e^{-\frac{it}{\hbar} \hat{H}} = \hat{U}_t^\dagger \hat{A} \hat{U}_t .$$

Si \hat{A} no depende explícitamente del tiempo,

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{A}_H(t)}{dt} &= \frac{\partial \hat{U}_t^\dagger \hat{A} \hat{U}_t}{\partial t} + \hat{U}_t^\dagger \hat{A} \frac{\partial \hat{U}_t}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar} \hat{U}_t^\dagger \hat{H} (\hat{U}_t \hat{U}_t^\dagger) \hat{A} \hat{U}_t + \frac{1}{i\hbar} \hat{U}_t^\dagger \hat{A} (\hat{U}_t \hat{U}_t^\dagger) \hat{H} \hat{U}_t \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left[\hat{A}_H(t) (\hat{U}_t^\dagger \hat{H} \hat{U}_t) - (\hat{U}_t^\dagger \hat{H} \hat{U}_t) \hat{A}_H(t) \right] = \frac{1}{i\hbar} \left[\hat{A}_H(t), \hat{U}_t^\dagger \hat{H} \hat{U}_t \right]. \end{aligned}$$

Como $[\hat{H}, \hat{U}_t] = 0$, la “ecuación de movimiento” en la representación de Heisenberg resulta

$$\boxed{\frac{d\hat{A}_H(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \left[\hat{A}_H(t), \hat{H} \right].}$$

5.1.3. Representación interacción

En este esquema, también llamado “representación de Dirac”, tanto los vectores de estado como los operadores asociados a observables evolucionan en el tiempo. En el hamiltoniano del sistema bajo estudio separamos la componente \hat{H}_o independiente de t de las contribuciones $\hat{V}(t)$ que dependen explícitamente de t

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \hat{V}(t).$$

Aquí los vectores de estado se definen de manera similar a lo realizado en la representación de Heisenberg

$$|\psi(t)\rangle_I = e^{\frac{it}{\hbar} \hat{H}_o} |\psi(t)\rangle,$$

de manera que para su evolución temporal tenemos

$$i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle_I}{dt} = -\hat{H}_o e^{\frac{it}{\hbar} \hat{H}_o} |\psi(t)\rangle + e^{\frac{it}{\hbar} \hat{H}_o} i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = -\hat{H}_o |\psi(t)\rangle_I + e^{\frac{it}{\hbar} \hat{H}_o} \hat{H} |\psi(t)\rangle.$$

Definiendo (de manera similar al caso anterior)

$$\hat{V}_I(t) = e^{\frac{it}{\hbar} \hat{H}_o} \hat{V}(t) e^{-\frac{it}{\hbar} \hat{H}_o},$$

vemos que

$$e^{\frac{it}{\hbar} \hat{H}_o} \hat{V}(t) = \left(e^{\frac{it}{\hbar} \hat{H}_o} \hat{V}(t) e^{-\frac{it}{\hbar} \hat{H}_o} \right) e^{\frac{it}{\hbar} \hat{H}_o} = \hat{V}_I(t) e^{\frac{it}{\hbar} \hat{H}_o}.$$

Sustituyendo en la expresión anterior obtenemos la ecuación de Schrödinger en la representación interacción

$$\boxed{i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle_I}{dt} = \hat{V}_I(t) |\psi(t)\rangle_I.} \quad (41)$$

Podemos interpretar esta ecuación notando que en esta representación la definición de los vectores de estado involucra volver al estado en $t=0$ en la evolución causada solo por el término \hat{H}_o del hamiltoniano: entonces el resto de la evolución queda contenida en el operador \hat{V}_I .

Todos los observables se transforman en esta representación de manera similar a la que notamos para \hat{V} , es decir

$$\hat{A}_I(t) = e^{\frac{it}{\hbar} \hat{H}_o} \hat{A} e^{-\frac{it}{\hbar} \hat{H}_o},$$

de manera que cuando \hat{A} no depende explícitamente del tiempo ($\partial \hat{A} / \partial t = 0$) obtenemos para la evolución temporal de las variables dinámicas una ecuación similar (parcialmente) a la de la representación de Heisenberg

$$\boxed{\frac{d\hat{A}_I(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \left[\hat{A}_I(t), \hat{H}_o \right].} \quad (42)$$

5.2. Perturbaciones dependientes del tiempo

Consideramos entonces fenómenos que se describen con hamiltonianos $\hat{H} = \hat{H}_o + \hat{V}(t)$ que pueden separarse en un término independiente del tiempo y otro cuya contribución es *pequeña*, en algún sentido que se aclarará a medida que maduremos. Si conocemos las soluciones para \hat{H}_o

$$\hat{H}_o |n\rangle = E_n |n\rangle,$$

podemos pensar que durante cierto intervalo actúa una perturbación externa $\hat{V}(t)$ que modifica la evolución que tenía el sistema, según

$$i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = [\hat{H}_o + \hat{V}(t)] |\psi(t)\rangle .$$

Durante ese intervalo, el sistema puede absorber o emitir energía, de manera que se dará una transición que llevará al sistema del estado inicial $|i\rangle$ al estado final $|f\rangle$ (autoestados de \hat{H}_o). La teoría de perturbaciones dependientes del tiempo provee las probabilidades de que estas transiciones $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ ocurran (por supuesto, puede haber transiciones hacia varios estados finales $|f\rangle$ compatibles con las condiciones de nuestro problema).

El objetivo entonces no es resolver la ecuación de Schrödinger, sino inferir a partir de ella el conjunto de probabilidades. Para encontrar cómo calcularlas nos valdremos de las ecuaciones que gobiernan la evolución del sistema en la representación interacción. En particular, sabemos que siempre podemos escribir

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_i) |\psi(t_i)\rangle \quad \left(\text{aunque ahora } \hat{U}(t, t_i) \neq e^{-\frac{i(t-t_i)}{\hbar} \hat{H}} \right) ,$$

o bien, en la representación interacción

$$|\psi(t)\rangle_I = \hat{U}_I(t, t_i) |\psi(t_i)\rangle_I .$$

Utilizando las definiciones anteriores,

$$|\psi(t)\rangle_I = e^{\frac{it}{\hbar} \hat{H}_o} |\psi(t)\rangle = e^{\frac{it}{\hbar} \hat{H}_o} \hat{U}(t, t_i) |\psi(t_i)\rangle = e^{\frac{it}{\hbar} \hat{H}_o} \hat{U}(t, t_i) e^{-\frac{it_i}{\hbar} \hat{H}_o} |\psi(t_i)\rangle_I ,$$

de modo que identificamos

$$\hat{U}_I(t, t_i) = e^{\frac{it}{\hbar} \hat{H}_o} \hat{U}(t, t_i) e^{-\frac{it_i}{\hbar} \hat{H}_o} .$$

Sustituyendo $|\psi(t)\rangle_I = \hat{U}_I(t, t_i) |\psi(t_i)\rangle_I$ en (41), es directo mostrar que (ejercicio)

$$i\hbar \frac{d\hat{U}_I(t, t_i)}{dt} = \hat{V}_I(t) \hat{U}_I(t, t_i) .$$

Esta relación equivale a la ecuación integral

$$\hat{U}_I(t, t_i) = \hat{I} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_i}^t dt' \hat{V}_I(t') \hat{U}_I(t', t_i) . \quad (43)$$

Cuando $\hat{V}_I(t)$ es pequeña, esta ecuación puede resolverse iterativamente: a orden 0, es decir considerando $\hat{V}_I = 0$, obtenemos $\hat{U}_I(t, t_i) = \hat{I}$; introduciendo esta estimación en la integral de (43) obtenemos una expresión a primer orden

$$\hat{U}_I^{(1)}(t, t_i) = \hat{I} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_i}^t dt' \hat{V}_I(t') .$$

Otra vez, sustituyendo esta expresión en el miembro de la derecha de (43) tenemos la estimación de orden 2, y continuando de este modo arribamos a la *serie de Dyson*

$$\hat{U}_I(t, t_i) = \hat{I} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_i}^t dt' \hat{V}_I(t') + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_i}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1) \int_{t_i}^{t_1} dt_2 \hat{V}_I(t_2) + \dots .$$

Mientras se aplica la perturbación, al instante t el estado del sistema (en la representación de Schrödinger) puede escribirse como

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |n\rangle = \hat{U}(t, t_i) |\psi(t_i)\rangle ,$$

donde $|c_n(t)|^2$ son justamente las probabilidades de que el sistema se encuentre en el estado $|n\rangle$, y estos coeficientes se obtienen mediante el procedimiento habitual

$$c_n(t) = \langle n | \psi(t) \rangle = \langle n | \hat{U}(t, t_i) |\psi(t_i)\rangle = \langle n | e^{-\frac{it}{\hbar} \hat{H}_o} \hat{U}_I(t, t_i) e^{\frac{it_i}{\hbar} \hat{H}_o} |\psi(t_i)\rangle .$$

En el caso particular en que el estado inicial $|\psi(t_i)\rangle$ sea uno de los autoestados $|i\rangle$ de \hat{H}_o

$$c_n(t) = \langle n | e^{-\frac{it}{\hbar} \hat{H}_o} \hat{U}_I(t, t_i) e^{\frac{it_i}{\hbar} \hat{H}_o} |i\rangle = e^{-\frac{i(E_n t - E_i t_i)}{\hbar}} \langle n | \hat{U}_I(t, t_i) |i\rangle .$$

Entonces la probabilidad de transición $P_{if}(t)$ hacia un estado particular $|n\rangle = |f\rangle$ puede calcularse indistintamente mediante \hat{U} o \hat{U}_I , pues

$$P_{if}(t) \equiv |c_f(t)|^2 = \left| \langle f | \hat{U}(t, t_i) |i\rangle \right|^2 = \left| \langle f | \hat{U}_I(t, t_i) |i\rangle \right|^2 .$$

Teniendo presente que

$$\langle f | \hat{V}_I(t) | i \rangle = \langle f | e^{\frac{it}{\hbar} \hat{H}_0} \hat{V}(t) e^{-\frac{it}{\hbar} \hat{H}_0} | i \rangle = e^{i\omega_{fi}t} \langle f | \hat{V}(t) | i \rangle ,$$

donde hemos definido $\omega_{ij} \equiv (E_i - E_j)/\hbar$, podemos recurrir a la serie de Dyson para reescribir

$$P_{if}(t) = \left| \langle f | \hat{U}_I(t, t_i) | i \rangle \right|^2 = \left| \langle f | i \rangle - \frac{i}{\hbar} \int_{t_i}^t dt' e^{i\omega_{fi}t'} \langle f | \hat{V}(t') | i \rangle + \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^2 \sum_n \int_{t_i}^{t_1} dt_1 e^{i\omega_{fn}t_1} \langle f | \hat{V}(t_1) | n \rangle \int_{t_i}^{t_1} dt_2 e^{i\omega_{ni}t_2} \langle n | \hat{V}(t_2) | i \rangle + \dots \right|^2 .$$

Como los estados $\{|j\rangle\}$ forman una base ortogonal, para $i \neq f$ las probabilidades de transición a primer orden resultan

$$P_{if}(t) = \left| -\frac{i}{\hbar} \int_{t_i}^t dt' \langle f | \hat{V}(t') | i \rangle e^{i\omega_{fi}t'} \right|^2 . \quad (44)$$

Para la gran mayoría de los problemas que se plantean en física atómica y nuclear, es suficiente la aproximación de primer orden (44), pues las correcciones de orden superior decaen muy rápidamente.

5.2.1. Perturbación constante

Consideremos el caso de una perturbación \hat{V} que no depende de t , aunque solo actúa durante cierto intervalo $0 \leq t \leq \tau$. Las probabilidades de transición en este caso son

$$P_{if}(t > \tau) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle f | \hat{V} | i \rangle \right|^2 \left| \int_0^\tau dt' e^{i\omega_{fi}t'} \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle f | \hat{V} | i \rangle \right|^2 \left| \frac{e^{i\omega_{fi}\tau} - 1}{\omega_{fi}} \right|^2 = \frac{4 \left| \langle f | \hat{V} | i \rangle \right|^2}{(\hbar\omega_{fi})^2} \text{sen}^2\left(\frac{\omega_{fi}\tau}{2}\right) .$$

Como función de ω_{fi} esta probabilidad oscila y decae a medida que ω_{fi} crece: el sistema tiene mayor probabilidad de pasar a un estado con $E_f \simeq E_i$. En ese entorno donde ω_{fi} es muy pequeña, P_{if} crece con τ y el pico central se agudiza; puede verse que para τ suficientemente grandes (ejercicio)

$$\frac{\text{sen}^2(at)}{\pi a^2 \tau} \simeq \delta(a) \quad (\tau \rightarrow \infty) ,$$

de manera que

$$P_{if}(\tau \rightarrow \infty) = \frac{2\pi\tau}{\hbar} \left| \langle f | \hat{V} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i) .$$

La probabilidad de transición por unidad de tiempo o *tasa de transición* resulta en este caso

$$\Gamma_{if} = \frac{P_{if}(\tau)}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \hat{V} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i) .$$

La delta de Dirac garantiza que se conserve la energía: para τ suficientemente grandes solo son posibles las transiciones entre estados con la misma energía: en estas transiciones el sistema claramente no absorbe ni emite radiación.

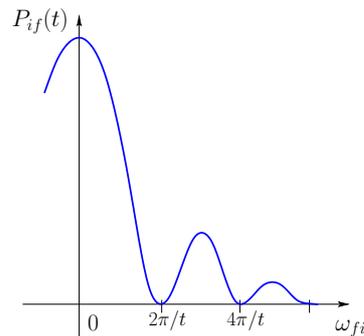
En el caso en que el sistema puede pasar del estado inicial $|i\rangle$ a un continuo de estados $|f\rangle$, la descripción debe involucrar la densidad de estados finales $\rho(E_f)$, definida como es habitual, de manera que $\rho(E_f) dE_f$ sea el número de estados con energías entre E_f y $E_f + dE_f$. La tasa de transición total se obtiene a partir de la expresión anterior

$$W_{if} = \int \frac{P_{if}(t)}{t} \rho(E_f) dE_f = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \hat{V} | i \rangle \right|^2 \int dE_f \rho(E_f) \delta(E_f - E_i) ,$$

es decir

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \hat{V} | i \rangle \right|^2 \rho(E_i) .$$

Esta relación es conocida como *regla de oro de Fermi*, y se aplica en numerosas situaciones.



5.2.2. Perturbación armónica

Consideramos ahora la perturbación

$$\hat{V}(t) = \hat{v} e^{i\omega t} + \hat{v}^\dagger e^{-i\omega t},$$

donde ω es una constante positiva y \hat{v} es un operador que no depende de t . Introduciendo esta perturbación en la expresión para las probabilidades de transición tenemos

$$P_{if}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle f | \hat{v} | i \rangle \int_0^t dt' e^{i(\omega_{fi} + \omega)t'} + \langle f | \hat{v}^\dagger | i \rangle \int_0^t dt' e^{i(\omega_{fi} - \omega)t'} \right|^2.$$

De manera análoga al caso de la perturbación constante, para t suficientemente grandes cada integral representa una distribución estrecha alrededor de $-\omega_{fi}$ y $+\omega_{fi}$, respectivamente; esto implica que al desarrollar el cuadrado los términos cruzados no aportan a la suma, de modo que

$$P_{if}(t) = \frac{4}{\hbar^2} \left[\left| \langle f | \hat{v} | i \rangle \right|^2 \frac{\text{sen}^2 \left(\frac{(\omega_{fi} + \omega)t}{2} \right)}{(\omega_{fi} + \omega)^2} + \left| \langle f | \hat{v}^\dagger | i \rangle \right|^2 \frac{\text{sen}^2 \left(\frac{(\omega_{fi} - \omega)t}{2} \right)}{(\omega_{fi} - \omega)^2} \right],$$

y al tomar el límite $t \rightarrow \infty$ obtenemos para la tasa de transición

$$\Gamma_{if} = \frac{P_{if}(t)}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \hat{v} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega) + \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \hat{v}^\dagger | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega).$$

Esta relación indica que solo hay transiciones hacia estados en los que $E_f = E_i - \hbar\omega$ o bien $E_f = E_i + \hbar\omega$. En el primer caso el sistema se encuentra originalmente en un estado excitado $|i\rangle$ y la transición se acompaña con la emisión de un cuanto de energía $\hbar\omega$, es decir la perturbación induce la relajación del sistema y se lleva un fotón con la misma frecuencia: este proceso se denomina *emisión estimulada*. En el segundo caso el sistema absorbe un fotón que lo lleva del estado inicial a un estado excitado, aumentando su energía en $\hbar\omega$. Por lo tanto los términos con $e^{i\omega t}$ y $e^{-i\omega t}$ respectivamente se asocian con la emisión y la absorción de un fotón de energía $\hbar\omega$.

Resumiendo entonces, una perturbación periódica de frecuencia ω le transfiere o le extrae al sistema un fotón de energía $\hbar\omega$, en claro contraste con la perturbación constante que vimos en la sección anterior, que no agrega ni saca energía del sistema afectado. En particular, la perturbación constante puede verse como una perturbación armónica con $\omega=0$.

5.3. Interacción de átomos con la radiación

Este es uno de los más importantes campos de la física donde se aplica la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo, y cobra particular relevancia ya que permite probar la validez de los diferentes modelos para átomos multielectrónicos. Retomamos entonces la expresión para el hamiltoniano correspondiente a un electrón atómico en ausencia de perturbaciones

$$\hat{H}_o = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V_o(r),$$

donde V_o representa la interacción del electrón con el núcleo y con el resto de los electrones atómicos. Cuando se aplica radiación electromagnética con potencial vector $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ y potencial escalar $\phi(\mathbf{r}, t)$, ya vimos que el hamiltoniano asociado con la interacción con el campo es

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \left[\hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right]^2 - e\phi(\mathbf{r}, t) + V_o(r).$$

Esta expresión se simplifica si consideramos que, al no haber fuentes electrostáticas, $\phi = 0$. Por otro lado, $\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}} - i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A}$, y eligiendo el gauge de Coulomb $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$. Además habíamos mencionado que para átomos aislados el término con \mathbf{A}^2 es despreciable, con lo cual podemos escribir

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \frac{e}{\mu c} \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}} = \hat{H}_o + \hat{W}(t),$$

donde la perturbación $\hat{W}(t) = (e/\mu c) \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}}$ representa entonces la interacción del electrón con la radiación aplicada.

Para una onda plana de frecuencia ω , vector de onda \mathbf{k} y polarización definida por el vector unitario $\hat{\mathbf{e}}$, contenida en un volumen V , un tratamiento clásico conduce a la expresión

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega V}} \left[e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right] \hat{\mathbf{e}},$$

de donde obtenemos

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad \text{y} \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} = \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} \times \mathbf{E}.$$

Mediante el principio de correspondencia trasladamos estos resultados a la cuántica, y la perturbación entonces se escribe

$$\hat{W}(t) = \frac{e}{\mu} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega V}} \hat{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{p}} \left[e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right] = \hat{v} e^{i\omega t} + \hat{v}^\dagger e^{-i\omega t},$$

donde definimos

$$\hat{v} = \frac{e}{\mu} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega V}} \hat{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{p}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}},$$

es decir, se trata de una perturbación armónica como la estudiada en §5.2.2. Como vimos, el término que acompaña a $e^{-i\omega t}$ da lugar a la absorción de un fotón de energía $\hbar\omega$, mientras que el que acompaña a $e^{i\omega t}$ corresponde a la emisión “estimulada” de un fotón de energía $\hbar\omega$. Esta última tiene una relevancia particular en cuanto a sus aplicaciones, ya que el campo externo aporta un fotón que perturba al átomo original e induce la emisión de otro fotón de la misma frecuencia: comenzamos con un fotón y terminamos con dos. Si puede prepararse un gran número de átomos en el mismo estado excitado, un único fotón externo puede originar una sucesión de decaimientos con sus respectivas emisiones, obteniendo una amplificación de la onda electromagnética original. Este fenómeno de “amplificación de luz por emisión estimulada de radiación” es muy conocido por sus siglas en inglés: *light amplification by stimulated emission of radiation*, “*laser*”. Como sabemos, un láser emite coherentemente luz monocromática y por lo tanto puede enfocarse en un área muy reducida, dando lugar a múltiples aplicaciones, que van desde los punteros luminosos, discos ópticos de almacenamiento (CD, DVD, BluRay), lectores de códigos de barras, cirugía láser o tratamientos de piel, cortado y soldadura de materiales, etc. En el rango de las microondas, los dispositivos denominados máseres también tienen numerosas aplicaciones: una de las más importantes en la actualidad tal vez sea la de los relojes atómicos, cuya precisión aproximada es de 1 segundo en 30.000 años, y además de servir de patrones para control de tiempo se utilizan en los sistemas de posicionamiento global (GPS).

La tasa de transición para la emisión estimulada resulta entonces

$$\Gamma_{i \rightarrow f}^{(\text{emi})} = \frac{4\pi^2 e^2}{\mu^2 \omega V} \left| \langle f | e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \hat{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{p}} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega)$$

mientras que la tasa de absorción es

$$\Gamma_{i \rightarrow f}^{(\text{abs})} = \frac{4\pi^2 e^2}{\mu^2 \omega V} \left| \langle f | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \hat{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{p}} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega).$$

A partir de una descripción clásica entonces hemos derivado estos resultados aparentemente razonables. Sin embargo, cuando no hay radiación interactuando con un átomo en un estado excitado, como $\mathbf{A} = 0$, entonces $\hat{v} = 0$ y por lo tanto $\Gamma_{i \rightarrow f}^{(\text{emi})} = 0$, es decir no existe la *emisión espontánea* cuando un átomo en un estado excitado no interactúa con radiación, lo cual se contradice con las observaciones experimentales. Claramente, el enfoque clásico no resulta suficiente para describir este fenómeno.

Descripción cuántica

La emisión espontánea de radiación solo se explica mediante un tratamiento cuántico del campo electromagnético. Para ello es necesario analizar los campos cuando aportan un número pequeño de fotones, que es donde se pone en evidencia la cuántica; en esa descripción debemos utilizar el principio de correspondencia y reemplazar los diferentes campos (\mathbf{A} , \mathbf{E} y \mathbf{B}) por operadores. Expandimos entonces el potencial vector (clásico) como una superposición de todos los modos electromagnéticos posibles, representados por los vectores de onda \mathbf{k} y las polarizaciones $\hat{\epsilon}_\lambda$ permitidas

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^2 \left[A_{\lambda, \mathbf{k}} \hat{\epsilon}_\lambda e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_k t)} + A_{\lambda, \mathbf{k}}^* \hat{\epsilon}_\lambda^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_k t)} \right],$$

donde nuevamente suponemos que el campo está confinado a una cavidad de volumen V suficientemente grande, y se imponen condiciones de contorno periódicas. Teniendo presente que $|\hat{\epsilon}| = 1$ y $\omega_k = ck$ la energía asociada al campo puede escribirse (siempre en cgs)

$$H_r = \frac{1}{8\pi} \int_V d^3r \left[E^2(\mathbf{r}, t) + B^2(\mathbf{r}, t) \right] = \frac{V}{8\pi c^2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^2 (\hbar k)^2 A_{\lambda, \mathbf{k}}^* A_{\lambda, \mathbf{k}},$$

y definiendo las variables canónicamente conjugadas

$$q_{\lambda,\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{4\pi c^2}} (A_{\lambda,\mathbf{k}}^* + A_{\lambda,\mathbf{k}}) \quad \text{y} \quad p_{\lambda,\mathbf{k}} = \frac{i\omega_{\mathbf{k}}}{\sqrt{4\pi c^2}} (A_{\lambda,\mathbf{k}}^* - A_{\lambda,\mathbf{k}}) ,$$

podemos escribir la expresión para el hamiltoniano clásico asociado al campo de radiación

$$H_r = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^2 (p_{\lambda,\mathbf{k}}^2 + \omega_{\mathbf{k}}^2 q_{\lambda,\mathbf{k}}^2) .$$

Así visualizamos el campo electromagnético como un conjunto de osciladores armónicos asociados a todos los vectores de onda \mathbf{k} y polarizaciones $\hat{\epsilon}_\lambda$ permitidos. La cuantización de estos osciladores mediante el procedimiento habitual de considerar los operadores $\hat{q}_{\lambda,\mathbf{k}}$ y $\hat{p}_{\lambda,\mathbf{k}}$ nos lleva a las relaciones de conmutación

$$[\hat{q}_{\lambda_1,\mathbf{k}_1}, \hat{p}_{\lambda_2,\mathbf{k}_2}] = i\hbar \delta_{\lambda_1,\lambda_2} \delta_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2} .$$

Definimos los operadores aniquilación y creación respectivamente como

$$\hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}} = \sqrt{\frac{\omega_{\mathbf{k}}}{2\hbar}} \hat{q}_{\lambda,\mathbf{k}} + \frac{i}{\sqrt{2\hbar\omega_{\mathbf{k}}}} \hat{p}_{\lambda,\mathbf{k}} \quad \text{y} \quad \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}}^\dagger = \sqrt{\frac{\omega_{\mathbf{k}}}{2\hbar}} \hat{q}_{\lambda,\mathbf{k}} - \frac{i}{\sqrt{2\hbar\omega_{\mathbf{k}}}} \hat{p}_{\lambda,\mathbf{k}} .$$

Como habíamos visto, al aplicar $\hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}}$ sobre el oscilador (λ, \mathbf{k}) cuando está en su nivel $n_{\lambda,\mathbf{k}}$, este pasa al nivel $n_{\lambda,\mathbf{k}}-1$, lo que representa la aniquilación de un fotón del modo electromagnético asociado; de la misma manera, la acción de $\hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}}^\dagger$ sobre el oscilador (λ, \mathbf{k}) es llevarlo del nivel $n_{\lambda,\mathbf{k}}$ al $n_{\lambda,\mathbf{k}}+1$, correspondiente a la creación de un fotón. Los autovalores del operador número $\hat{n}_{\lambda,\mathbf{k}} = \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}}$ asociado a cada modo electromagnético son los números de fotones que pueblan ese modo, y el autoestado $|n\rangle_{\lambda,\mathbf{k}}$ normalizado se puede obtener mediante la aplicación sucesiva del operador creación al estado fundamental

$$|n\rangle_{\lambda,\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{n_{\lambda,\mathbf{k}}!}} (\hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}}^\dagger)^{n_{\lambda,\mathbf{k}}} |0\rangle .$$

Vemos entonces que al pasar a la descripción cuántica los coeficientes $A_{\lambda,\mathbf{k}}$ y $A_{\lambda,\mathbf{k}}^*$ se transforman en los operadores

$$\hat{A}_{\lambda,\mathbf{k}} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\mathbf{k}}}} \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}} \quad \text{y} \quad \hat{A}_{\lambda,\mathbf{k}}^\dagger = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\mathbf{k}}}} \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}}^\dagger ,$$

con lo cual el operador asociado al potencial vector resulta

$$\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^2 \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\mathbf{k}} V}} \left[\hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega_{\mathbf{k}}t)} \hat{\epsilon}_\lambda + \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}}^\dagger e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega_{\mathbf{k}}t)} \hat{\epsilon}_\lambda^* \right] ,$$

de modo que la perturbación se escribe

$$\hat{W}(t) = \frac{e}{\mu} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^2 \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega_{\mathbf{k}} V}} \left[\hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{\epsilon}_\lambda^* \cdot \hat{\mathbf{p}} e^{i\omega_{\mathbf{k}}t} + \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}} e^{\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{\epsilon}_\lambda \cdot \hat{\mathbf{p}} e^{-i\omega_{\mathbf{k}}t} \right] = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^2 \left(\hat{v}_{\lambda,\mathbf{k}} e^{i\omega_{\mathbf{k}}t} + \hat{v}_{\lambda,\mathbf{k}}^\dagger e^{-i\omega_{\mathbf{k}}t} \right) ,$$

donde

$$\hat{v}_{\lambda,\mathbf{k}} = \frac{e}{\mu} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega_{\mathbf{k}} V}} \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{\epsilon}_\lambda^* \cdot \hat{\mathbf{p}} .$$

Esta expresión nos evidencia que la acción del campo electromagnético sobre el átomo es una superposición de perturbaciones armónicas, similares a las que teníamos en la descripción clásica: los elementos de matriz que involucran a $\hat{v}_{\lambda,\mathbf{k}}$ corresponden a la emisión de un cuanto de energía radiante $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$, y los que involucran a $\hat{v}_{\lambda,\mathbf{k}}^\dagger$, a la absorción de un fotón. Esto se refleja también en la definición que hicimos de \hat{v} asociado a \hat{a}^\dagger , es decir a la creación de un cuanto de radiación, y por lo tanto \hat{v}^\dagger queda asociado a la aniquilación de un fotón (\hat{a}).

El sistema conjunto del átomo más el campo de radiación se describe inicialmente mediante el vector de estado

$$|\Phi_i\rangle = |i\rangle \otimes |n_{\lambda,\mathbf{k}}\rangle ,$$

donde $|i\rangle$ y $|n_{\lambda,\mathbf{k}}\rangle$ son los estados iniciales separados del átomo y del campo, respectivamente. Luego de la interacción, en el caso en que ocurra la emisión de un fotón el estado final será

$$|\Phi_f\rangle = |f\rangle \otimes |n_{\lambda,\mathbf{k}}+1\rangle \quad (\text{emisión}) .$$

En este caso el modo (λ, \mathbf{k}) incorpora un fotón, y la probabilidad de transición del sistema involucra entonces el elemento de matriz de $\hat{v}_{\lambda, \mathbf{k}}$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_f | \hat{v}_{\lambda, \mathbf{k}} | \Phi_i \rangle &= \frac{e}{\mu} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega_k V}} \langle f | e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{\epsilon}_\lambda^* \cdot \hat{\mathbf{p}} | i \rangle \langle n_{\lambda, \mathbf{k}} + 1 | \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}}^\dagger | n_{\lambda, \mathbf{k}} \rangle \\ &= \frac{e}{\mu} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega_k V}} \sqrt{n_{\lambda, \mathbf{k}} + 1} \langle f | e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{\epsilon}_\lambda^* \cdot \hat{\mathbf{p}} | i \rangle . \end{aligned}$$

Aquí puede verse que cuando el átomo se encuentra en un estado excitado y no interactúa con ningún campo ($n_{\lambda, \mathbf{k}} = 0$), la descripción cuántica permite predecir la emisión espontánea (para lo cual el enfoque clásico fallaba), ya que en este caso los elementos de matriz son distintos de cero, y aparecen aun en ausencia de campo externo (fluctuaciones de vacío).

Las tasas de transición se obtienen de manera similar a las que ya habíamos descrito para cualquier perturbación armónica, en términos de las energías de los estados inicial (E_i) y final (E_f), resultando para la emisión

$$\Gamma_{i \rightarrow f}^{(\text{emi})} = \frac{4\pi^2 e^2}{\mu^2 \omega_k V} (n_{\lambda, \mathbf{k}} + 1) \left| \langle f | e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{\epsilon}_\lambda^* \cdot \hat{\mathbf{p}} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega)$$

y para la tasa de absorción

$$\Gamma_{i \rightarrow f}^{(\text{abs})} = \frac{4\pi^2 e^2}{\mu^2 \omega_k V} n_{\lambda, \mathbf{k}} \left| \langle f | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{\epsilon}_\lambda \cdot \hat{\mathbf{p}} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) .$$

Aproximación dipolar. Al evaluar las tasas de transición, suele recurrirse a expresiones aproximadas a partir de la expansión

$$e^{\pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 1 \pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \frac{1}{2}(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})^2 + \dots$$

en el caso $\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} \ll 1$. Para emisiones con longitudes de onda en el visible o ultravioleta, tomando r comparable al radio de Bohr, $kr < 10^{-2}$, de manera que el rango de validez de la *aproximación dipolar* $e^{\pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 1$ es bastante amplio, por lo cual es frecuente su uso en diversos modelos de la física atómica. Se deja como ejercicio demostrar la relación

$$[\mathbf{r}, \hat{H}_o] = \frac{i\hbar}{\mu} \hat{\mathbf{p}} ,$$

donde \hat{H}_o es el hamiltoniano para el electrón en el campo central del átomo (sin perturbación), la cual permite expresar las probabilidades de transición en términos de los elementos de matriz $\langle f | \mathbf{r} | i \rangle$, pues

$$\langle f | e^{\pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{\epsilon}_\lambda^{(*)} \cdot \hat{\mathbf{p}} | i \rangle = \hat{\epsilon}_\lambda^{(*)} \cdot \langle f | \hat{\mathbf{p}} | i \rangle = -\frac{i\mu}{\hbar} \hat{\epsilon}_\lambda^{(*)} \cdot \langle f | [\mathbf{r}, \hat{H}_o] | i \rangle = i\mu\omega_{fi} \hat{\epsilon}_\lambda^{(*)} \cdot \langle f | \mathbf{r} | i \rangle .$$

Sustituyendo en las expresiones anteriores se obtienen las tasas para las *transiciones dipolares eléctricas* o “E1”. El cálculo utilizando el teorema de Wigner-Eckart está incluido en los ejemplos que habíamos visto oportunamente. Las transiciones dipolares posibles son las permitidas por las reglas de selección, que pueden resumirse en las condiciones

$$\bullet m_f - m_i = -1, 0, 1 , \quad \bullet \ell_f - \ell_i = \pm 1 .$$

5.4. Perturbaciones *adiabáticas* (basado en Griffiths)

Esta aproximación se utiliza para hamiltonianos que evolucionan *lentamente* en el tiempo: quizás los cambios en $V(t)$ son importantes, pero ocurren a lo largo de cierto intervalo bastante mayor que los períodos τ propios del sistema estudiado, relacionados con transiciones entre dos estados “contiguos” de energías E_i y E_n —nos restringimos a sistemas **no degenerados**. Numéricamente, esperamos que se cumplan relaciones representativas del tipo

$$\left| \frac{\partial V}{\partial t} \right| \ll \frac{|E_i - E_n|}{\tau} ,$$

donde sabemos que se podrían intercambiar cuantos de energía de magnitud $\hbar\omega = |E_i - E_n|$. El *teorema adiabático* establece que los autoestados $|\varphi_j(t)\rangle$ del hamiltoniano instantáneo $\hat{H}(t)$ van cambiando continua y suavemente, de manera que si el sistema se encuentra inicialmente en el n -ésimo estado, en instantes posteriores se encontrará en el estado n -ésimo del nuevo hamiltoniano instantáneo; es decir, el sistema *no realiza transiciones* bajo esta hipótesis.

Para demostrar este teorema, debemos tener en cuenta que la ecuación de autovalores del hamiltoniano en cada instante

$$\hat{H}(t) |\varphi_n(t)\rangle = E_n(t) |\varphi_n(t)\rangle \quad (45)$$

involucra también autoenergías $E_n(t)$ que dependen de t . Estos autoestados conforman un conjunto completo en el correspondiente espacio de Hilbert, con la restricción habitual de ortonormalidad $\langle \varphi_n(t) | \varphi_m(t) \rangle = \delta_{nm}$. Para la solución general de la ecuación de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle \quad (46)$$

tenemos presente que para hamiltonianos independientes del tiempo con autoestados estacionarios $|\phi_n\rangle$, la solución general se expresa como

$$\sum_n b_n e^{-\frac{it}{\hbar} E_n} |\phi_n\rangle ,$$

de manera que definiendo

$$\theta_n(t) \equiv -\frac{1}{\hbar} \int_0^t dt' E_n(t')$$

podemos escribir

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) e^{i\theta_n(t)} |\varphi_n(t)\rangle .$$

Sustituimos esta expresión en la ecuación de Schrödinger (46) y obtenemos

$$i\hbar \sum_n \left[\dot{c}_n |\varphi_n\rangle + c_n |\dot{\varphi}_n\rangle + c_n i\dot{\theta}_n |\varphi_n\rangle \right] e^{i\theta_n} = \sum_n c_n e^{i\theta_n} \left(\hat{H} |\varphi_n\rangle \right) .$$

Como $\dot{\theta}_n = -E_n/\hbar$, el último término de la izquierda se cancela con el miembro de la derecha (ejercicio), y por lo tanto debe cumplirse

$$\sum_n \dot{c}_n |\varphi_n\rangle e^{i\theta_n} = - \sum_n c_n |\dot{\varphi}_n\rangle e^{i\theta_n} .$$

Proyectando sobre $\langle \varphi_m |$ arribamos a

$$\dot{c}_m(t) = - \sum_n c_n e^{i(\theta_n - \theta_m)} \langle \varphi_m | \dot{\varphi}_n \rangle .$$

Para expresar $\langle \varphi_m | \dot{\varphi}_n \rangle$ derivamos la ecuación de autovalores (45) con respecto a t

$$\dot{\hat{H}} |\varphi_n\rangle + \hat{H} |\dot{\varphi}_n\rangle = \dot{E}_n |\varphi_n\rangle + E_n |\dot{\varphi}_n\rangle$$

y proyectamos sobre $\langle \varphi_m |$

$$\langle \varphi_m | \dot{\hat{H}} |\varphi_n\rangle + \langle \varphi_m | \hat{H} |\dot{\varphi}_n\rangle = \dot{E}_n \delta_{mn} + E_n \langle \varphi_m | \dot{\varphi}_n \rangle .$$

Recordando que \hat{H} es hermitiano, para $n \neq m$ podemos escribir

$$\langle \varphi_m | \dot{\hat{H}} |\varphi_n\rangle = (E_n - E_m) \langle \varphi_m | \dot{\varphi}_n \rangle ,$$

de manera que (recordemos que no hay degeneración)

$$\dot{c}_m(t) = -c_m \langle \varphi_m | \dot{\varphi}_m \rangle - \sum_{n \neq m} c_n \frac{\langle \varphi_m | \dot{\hat{H}} |\varphi_n\rangle}{E_n - E_m} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' [E_n(t') - E_m(t')]} .$$

En esta solución exacta introducimos la aproximación adiabática: los elementos de matriz de $\dot{\hat{H}}$ son tan pequeños que el segundo término puede despreciarse, lo que implica

$$\dot{c}_m(t) = -c_m \langle \varphi_m | \dot{\varphi}_m \rangle .$$

Definiendo

$$\gamma_m(t) \equiv i \int_0^t dt' \left\langle \varphi_m(t') \left| \frac{\partial \varphi_m(t')}{\partial t'} \right. \right\rangle ,$$

que es real pues

$$\int_0^t dt' \langle \varphi_m | \dot{\varphi}_m \rangle = \langle \varphi_m | \varphi_m \rangle \Big|_0^t - \int_0^t dt' \langle \dot{\varphi}_m | \varphi_m \rangle \quad \Rightarrow \quad \text{Re}(i\gamma_m) = 0 ,$$

la solución resulta

$$c_m(t) = c_m(0) e^{i\gamma_m(t)} .$$

Entonces, cuando el sistema comienza en el n -ésimo estado, con $c_n(0) = 1$ y $c_{m \neq n}(0) = 0$ (o bien $c_m(0) = \delta_{mn}$), entonces

$$\boxed{|\psi(t)\rangle = e^{i\gamma_n(t)} e^{i\theta_n(t)} |\varphi_n(t)\rangle ,}$$

es decir, el sistema queda siempre en el estado n -ésimo, sin realizar transiciones.

Tomemos como ejemplo el caso de un electrón de masa m_e en reposo bajo un campo magnético rotante

$$\mathbf{B}(t) = B_o \left[\text{sen } \alpha \cos(\omega t) \hat{i} - \text{sen } \alpha \sin(\omega t) \hat{j} + \cos \alpha \hat{k} \right] = B_o \hat{\mathbf{n}}(t) ,$$

para el cual, como vimos en la sección §1.4 (con $g_s = 2$), el hamiltoniano resulta (ejercicio)

$$\hat{H}(t) = \frac{e}{m_e c} \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \frac{\hbar \omega_o}{2} \begin{pmatrix} \cos \alpha & e^{i\omega t} \text{sen } \alpha \\ e^{-i\omega t} \cos \alpha & -\cos \alpha \end{pmatrix} , \quad \omega_o = \frac{e B_o}{m_e c} .$$

Siguiendo la notación de aquellos buenos tiempos, escribimos los autoestados del sistema (según la dirección instantánea $\hat{\mathbf{n}}(t)$ del campo) como

$$|+\hat{\mathbf{n}}(t)\rangle = \begin{pmatrix} \cos(\alpha/2) e^{-i\omega t/2} \\ \text{sen}(\alpha/2) e^{i\omega t/2} \end{pmatrix} , \quad |-\hat{\mathbf{n}}(t)\rangle = \begin{pmatrix} -\text{sen}(\alpha/2) e^{-i\omega t/2} \\ \cos(\alpha/2) e^{i\omega t/2} \end{pmatrix}$$

asociados a los autovalores $E_{\pm} = \hbar \omega_o / 2$. Si el estado inicial es

$$|\chi(0)\rangle = \begin{pmatrix} \cos(\alpha/2) \\ \text{sen}(\alpha/2) \end{pmatrix} ,$$

definiendo $\nu \equiv \sqrt{\omega^2 + \omega_o^2 + 2\omega\omega_o \cos \alpha}$, la solución exacta para el sistema es (ejercicio)

$$|\chi(t)\rangle = \left[\cos \frac{\nu t}{2} - i \frac{\omega_o + \omega \cos \alpha}{\nu} \text{sen} \frac{\nu t}{2} \right] e^{i\omega t/2} |+\hat{\mathbf{n}}(t)\rangle + i \frac{\omega}{\nu} \text{sen } \alpha \text{sen} \frac{\nu t}{2} e^{-i\omega t/2} |-\hat{\mathbf{n}}(t)\rangle .$$

De aquí extraemos la probabilidad (exacta) de transición al estado $|-\hat{\mathbf{n}}(t)\rangle$ como

$$|\langle -\hat{\mathbf{n}}(t) | \chi(t) \rangle|^2 = \left[\frac{\omega}{\nu} \text{sen } \alpha \text{sen} \frac{\nu t}{2} \right]^2 .$$

El tiempo característico de cambios en la función de onda del sistema es $\tau = 1/\omega_o = \hbar/(E_+ - E_-)$, y el teorema adiabático establece que esta probabilidad de transición debe anularse en el límite $T \gg \tau$, donde $T = 1/\omega$ es el tiempo característico de cambios en el hamiltoniano. Esta condición implica $\omega \ll \omega_o$, es decir que el campo rote lentamente frente a la frecuencia de Larmor propia del campo B_o : en el régimen adiabático entonces, $\nu \simeq \omega_o$ y por lo tanto

$$|\langle -\hat{\mathbf{n}}(t) | \chi(t) \rangle|^2 = \left[\frac{\omega}{\omega_o} \text{sen } \alpha \text{sen} \frac{\nu t}{2} \right]^2 \rightarrow 0 ,$$

como anticipan las hipótesis, o lo que es lo mismo, $c_+(0) = 1$ y $c_-(t) = 0$ para cualquier t : la rotación es tan lenta que el campo *arrastra* el espín, que siempre se orienta con \mathbf{B} sin que haya transiciones.

La aproximación adiabática se utiliza en muchas situaciones físicas, y aquí podemos mencionar algunos ejemplos conocidos. En primer lugar, cuando se deflexan átomos mediante un campo magnético inhomogéneo, no se desean provocar transiciones entre estados de momento angular intrínseco, exactamente como describimos que se espera en un experimento de Stern-Gerlach. Al diseñar uno de estos experimentos deben calibrarse entonces los gradientes para que al tratar el hamiltoniano de interacción dipolar como perturbación, durante el

recorrido de los átomos por esa region se cumpla la condición de que sus cambios sean pequeños frente a los tiempos asociados con las transiciones que reorientan el espín en cuestión (*spin-flip*).

Cuando analizamos las colisiones entre las moléculas de un gas que deseamos considerar como masas puntuales (*o'clock*), es necesario que el tiempo que dura la interacción entre ellas no alcance para provocar transiciones electrónicas que modifiquen los estados moleculares iniciales. Esto es equivalente a controlar que se cumpla la hipótesis adiabática durante la interacción: cuando la densidad del gas o su temperatura hacen que la intensidad de la colisión sea más importante, el proceso no puede considerarse adiabático y por lo tanto no puede aplicarse esta aproximación.

5.5. Aproximación repentina

Cuando \hat{H} es independiente del tiempo excepto por un cambio abrupto en un intervalo muy pequeño, también es de esperar que el vector de estado del sistema afectado cambie poco, aunque la expansión en los autoestados del hamiltoniano final puede resultar diferente de la original. Cuando utilizamos los autovectores del hamiltoniano inicial \hat{H}_o ($t < 0$)

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

y el hamiltoniano que gobierna la evolución del sistema pasa repentinamente de \hat{H}_o a \hat{H} (con $\hat{H} - \hat{H}_o$ no necesariamente pequeño), para $t > 0$ podemos expresar el estado del sistema en término de los autoestados $|\phi_n\rangle$ de \hat{H}

$$|\Phi(t)\rangle = \sum_n c_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} |\phi_n\rangle \quad (\hat{H} |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle)$$

Si originalmente ($t=0$) el sistema se encuentra en un autoestado $|m\rangle$ de \hat{H}_o , podemos expresar

$$|m\rangle = \sum_n c_n |\phi_n\rangle, \quad \text{con } c_n = \langle \phi_n | m \rangle$$

El módulo al cuadrado de este coeficiente representa la probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado $|\phi_n\rangle$ una vez que ocurrió el cambio repentino de \hat{H}_o a \hat{H} . A menudo nos referimos a esta como la probabilidad de transición del estado m al n , aunque se trata de autoestados de diferentes hamiltonianos

$$P_{mn} = |\langle \phi_n | m \rangle|^2.$$

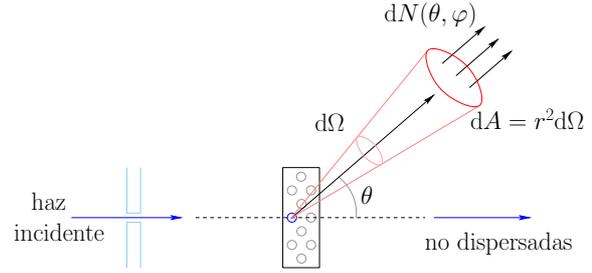
Para ejemplificar uno de estos procesos, mencionemos el decaimiento β de un núcleo atómico. En este proceso es emitido un electrón (partícula β) por el núcleo, al tiempo que un neutrón del mismo se convierte en un protón. Si bien la energía cinética de estas partículas emitidas puede tomar diferentes valores, en general se eyectan con velocidades muy altas, de manera que a los fines prácticos la carga del núcleo pasa de contar con Z protones a $Z + 1$ en un intervalo que es unas 100 veces menor que los períodos propios de los electrones a su alrededor. Las expresiones presentadas arriba nos permiten expandir la función de onda inicial de los electrones en términos de las autofunciones asociadas al potencial dado por la nueva carga nuclear de $Z + 1$ protones, y de este modo estimar la probabilidad de que la nube electrónica quede en un estado final excitado como consecuencia de la emisión β : este fenómeno se evidenciará entonces a través de la posterior emisión de radiación característica correspondiente al consiguiente relajamiento atómico.

6. Teoría de dispersión o *Scattering* (basado en Zettili, Schwabl, Merzbacher, etc.)

Una de las herramientas más importantes de la física para elucidar los dominios atómicos y subatómicos involucra experimentos de dispersión de partículas conocidas que inciden sobre la muestra que se desea investigar. En particular, el átomo se modeló como una carga positiva de alrededor de 10^{-15} cm de radio con electrones a su alrededor a partir de experimentos de dispersión realizados por Rutherford en 1911, cuando bombardeó láminas metálicas con partículas α y analizó su deflexión luego de la interacción. Los grandes ángulos de dispersión eran incompatibles con el modelo atómico de Thomson vigente hasta ese momento, que sugería que los electrones flotaban en una carga positiva (modelo “sandía” o “budín de pasas”); las interacciones que originan esas grandes deflexiones solo pueden explicarse asumiendo que las partículas pasan muy cerca del núcleo con carga positiva.

6.1. Sección eficaz

En un experimento de dispersión de partículas se observan colisiones entre un haz de partículas incidentes (proyectiles) y el material irradiado (blanco). El número total de colisiones ocurridas es proporcional al número de partículas incidentes, y también será proporcional al número de blancos dispersores. El producto de estos experimentos es lo que observamos, es decir el número de estas colisiones que resultan en deflexiones en una determinada dirección. En general, una parte importante del haz incidente no sufre ninguna interacción y por lo tanto atraviesa el blanco sin modificar su estado.



La motivación aquí es contar con una magnitud representativa del número de partículas $dN(\theta, \varphi)$ dispersadas por cada blanco (y por unidad de tiempo) en un entorno $d\Omega$ de la dirección (θ, φ) , normalizadas con respecto al haz incidente. Si el número de partículas incidentes por unidad de área y por unidad de tiempo es J_i , se define entonces la *sección eficaz diferencial* $d\sigma$ a través de la relación

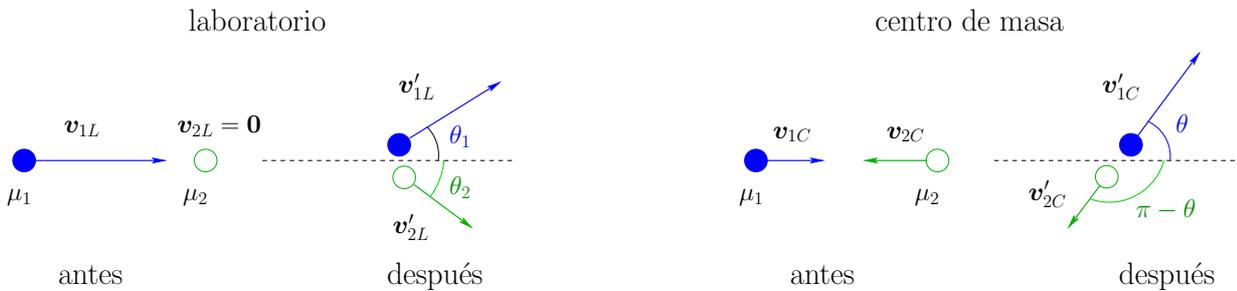
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{J_i} \frac{dN(\theta, \varphi)}{d\Omega}. \quad (47)$$

La sección eficaz es proporcional a la probabilidad de que ocurra una dispersión, y tiene unidades de área, por la manera elegida para su normalización: por eso se denomina *sección*, y a menudo también sección transversal (*cross-section*).

La *sección eficaz total* se obtiene integrando en todas las direcciones

$$\sigma = \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega},$$

y es proporcional a la probabilidad de que ocurra una dispersión hacia cualquier ángulo. También puede interpretarse a σ como el área frontal que encuentra el proyectil al pasar por el entorno de la partícula blanco que se irradia.



Los experimentos de dispersión siempre refieren sus coordenadas con respecto al laboratorio, aunque la teoría en general se desarrolla utilizando como referencial el centro de masa de las partículas que interactúan. La conexión entre ambos referenciales se realiza directamente, a través de consideraciones geométricas, para lo cual es útil repasar el planteo clásico; si bien en cuántica las partículas se representan como paquetes de onda, estas relaciones se trasladan directamente ya que representan de alguna manera las posibles transferencias de impulso o energía. Para ello recordamos que en el caso de un choque elástico, como los vectores posición de la partícula $j=1,2$ en el referencial laboratorio (\mathbf{r}_{jL}) y el centro de masa (\mathbf{r}_{jC}) están conectados a través del vector posición del centro de masa \mathbf{R}

$$\mathbf{r}_{jL} = \mathbf{r}_{jC} + \mathbf{R},$$

podemos relacionar las velocidades de ambas partículas en ambos referenciales, por ejemplo (ejercicio)

$$\mathbf{v}_{1C} = \frac{\mu_2}{\mu_1 + \mu_2} \mathbf{v}_{1L}.$$

Planteando la conservación del impulso total y de la energía obtenemos (ejercicio)

$$\cos \theta_1 = \frac{\cos \theta + \frac{\mu_1}{\mu_2}}{\sqrt{1 + \left(\frac{\mu_1}{\mu_2}\right)^2 + 2\frac{\mu_1}{\mu_2} \cos \theta}} \quad \text{y} \quad \theta_2 = \frac{\pi - \theta}{2}.$$

Estas relaciones permiten desarrollar todo el formalismo en el sistema centro de masa, sabiendo que podemos recurrir a ellas para contrastar cualquier experimento realizado en el referencial del laboratorio.

Queda claro entonces que la sección eficaz diferencial depende del sistema de referencia desde el que se realiza la descripción, lo que es evidente al relacionar las partículas colectadas en el detector según ambos referenciales

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega_1}\right)_L d\Omega_1 = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{CM} d\Omega \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{d\sigma}{d\Omega_1}\right)_L = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{CM} \frac{\sin\theta d\theta d\varphi}{\sin\theta_1 d\theta_1 d\varphi_1}.$$

Por simetría $\varphi_1 = \varphi$, y como

$$\frac{d(\cos\theta_1)}{d(\cos\theta)} = \frac{1 + \frac{\mu_1}{\mu_2} \cos\theta}{\left[1 + \left(\frac{\mu_1}{\mu_2}\right)^2 + 2\frac{\mu_1}{\mu_2} \cos\theta\right]^{3/2}},$$

la conexión entre ambas secciones eficaces queda

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega_1}\right)_L = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_1}{\mu_2}\right)^2 + 2\frac{\mu_1}{\mu_2} \cos\theta\right]^{3/2}}{1 + \frac{\mu_1}{\mu_2} \cos\theta} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{CM}.$$

6.2. Amplitud de dispersión

Consideremos primeramente el caso de partículas sin espín dispersadas elásticamente, es decir, la energía se conserva al cabo de la interacción (no se produce ningún cambio interno en las partículas). Como siempre, describimos el problema en términos de la coordenada relativa entre las partículas $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ y su masa reducida $\mu = \mu_1\mu_2/(\mu_1 + \mu_2)$ (ignorando el movimiento del centro de masa). Una partícula de masa μ entonces incide sobre el centro dispersor representado mediante el potencial $V(\mathbf{r})$ con impulso $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}_o$, que por conveniencia tomamos según la dirección z . Queremos resolver entonces el problema

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}),$$

para lo cual suponemos que $V(\mathbf{r})$ tiene un rango finito, es decir si $r > a$ puede tomarse $V(\mathbf{r}) = 0$ para cierto valor a . Como la partícula viene desde lejos, la onda incidente ϕ_{inc} satisface

$$\left(\nabla^2 + k_o^2\right)\phi_{\text{inc}}(\mathbf{r}) = 0, \quad \text{donde} \quad k_o^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2}.$$

Esta es la ecuación para la partícula libre, cuya solución es la onda plana $\phi_{\text{inc}}(\mathbf{r}) = A e^{i\mathbf{k}_o \cdot \mathbf{r}}$. Si la dispersión fuese isotrópica, después de la colisión la onda saliente sería una onda esférica $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}/r$; sin embargo, esta no es la situación general, sino que, según la dirección de la onda dispersada, este comportamiento se modula mediante una *amplitud de dispersión* $f(\theta, \varphi)$

$$\phi_{\text{disp}}(\mathbf{r}) = A f(\theta, \varphi) \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{r}.$$

La solución general representativa de las partículas registradas en el detector hacia la dirección (θ, φ) es la suma de estas componentes

$$\boxed{\psi(\mathbf{r}) = \phi_{\text{inc}}(\mathbf{r}) + \phi_{\text{disp}}(\mathbf{r}) = A \left[e^{i\mathbf{k}_o \cdot \mathbf{r}} + f(\theta, \varphi) \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{r} \right]}. \quad (48)$$

Claramente la sección eficaz diferencial relevada por el detector está relacionada con la amplitud de dispersión. Para ver la conexión, tengamos presente que la densidad de corriente incidente sobre el potencial dispersor es

$$\mathbf{J}_i = \frac{i\hbar}{2\mu} \left(\phi_{\text{inc}} \nabla \phi_{\text{inc}}^* - \phi_{\text{inc}}^* \nabla \phi_{\text{inc}} \right) \quad \Rightarrow \quad J_i = |\mathbf{J}_i| = |A|^2 \frac{\hbar k_o}{\mu}.$$

Del mismo modo, la corriente dispersada es (ejercicio)

$$J_{\text{disp}} = |A|^2 \frac{\hbar k}{\mu r^2} \left| f(\theta, \varphi) \right|^2.$$

Como el detector abarca cierta área $r^2 d\Omega$, el número de partículas registradas por unidad de tiempo es $dN(\theta, \varphi) = J_{\text{disp}} r^2 d\Omega$, de modo que sustituyendo en la definición (47),

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k}{k_o} \left| f(\theta, \varphi) \right|^2 .$$

Para el caso particular de dispersión elástica, es decir $k = k_o$ (la misma energía),

$$\boxed{\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| f(\theta, \varphi) \right|^2}$$

y también

$$\sigma = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \left| f(\theta, \varphi) \right|^2 \sin \theta .$$

Vemos entonces que determinar $d\sigma/d\Omega$ equivale a determinar la amplitud de dispersión $f(\theta, \varphi)$. Para poner en evidencia la forma explícita de esta amplitud es necesario resolver la ecuación de Schrödinger

$$(\nabla^2 + k^2) \psi(\mathbf{r}) = \frac{2\mu}{\hbar^2} V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) .$$

Podemos encontrar por separado una solución a la ecuación homogénea $(\nabla^2 + k^2) \psi_h(\mathbf{r}) = 0$ y agregar una solución particular. La ecuación homogénea es precisamente la ecuación para la onda incidente, de modo que $\psi_h(\mathbf{r}) = \phi_{\text{inc}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_o \cdot \mathbf{r}}$. Para agregar la solución particular recurrimos a la función de Green $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, que debe satisfacer la ecuación

$$(\nabla^2 + k^2) G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') .$$

La resolución se torna muy sencilla utilizando transformadas de Fourier ($\mathbf{r} - \mathbf{r}' \rightarrow \boldsymbol{\zeta}$), y rápidamente se arriba a una expresión para la transformada de la función de Green (ejercicio *muy simple*)

$$\tilde{G}(\boldsymbol{\zeta}) = \frac{(2\pi)^{3/2}}{k^2 - \zeta^2} .$$

Integrando con paciencia para recuperar la antitransformada de \tilde{G} se obtiene entonces (ejercicio)

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \Rightarrow \boxed{\psi(\mathbf{r}) = \phi_{\text{inc}}(\mathbf{r}) - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') .} \quad (49)$$

Esta ecuación integral expresa la función de onda $\psi(\mathbf{r})$ desconocida en términos de una integral que la contiene. Antes de ver cómo podemos aprovechar esta expresión, notemos que fuera del área de influencia de $V(\mathbf{r})$, $r \gg r'$, de manera que (ejercicio)

$$k|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \simeq kr - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}' \quad \text{y} \quad \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \simeq \frac{1}{r} ,$$

lo que significa que, comparando con la expresión (48) para lo que registra el detector, encontramos que

$$f(\theta, \varphi) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \langle \phi | \hat{V} | \psi \rangle . \quad (50)$$

En el último miembro representamos con $|\phi\rangle$ la onda plana $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$. Así expresamos la amplitud de dispersión en términos del potencial de interacción, y la sección eficaz diferencial resulta entonces

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\mu^2}{4\pi^2\hbar^4} \left| \int d^3r' e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \right|^2 = \frac{\mu^2}{4\pi^2\hbar^4} \left| \langle \phi | \hat{V} | \psi \rangle \right|^2 .$$

6.3. Primera aproximación de Born

En el caso en que el aporte del segundo miembro de (49) sea pequeño (la probabilidad de que haya dispersión es muy baja), la ecuación integral puede resolverse iterativamente, dando como estimación de orden cero solo el primer término, es decir $\psi^{(0)}(\mathbf{r}) = \phi_{\text{inc}}(\mathbf{r})$; la aproximación de orden 1 consiste en evaluar la integral con la estimación de orden 0, es decir

$$\psi(\mathbf{r}) = \phi_{\text{inc}}(\mathbf{r}) - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}') \phi_{\text{inc}}(\mathbf{r}') .$$

Este procedimiento puede continuarse hasta el orden deseado, obteniendo así la llamada *serie de Born*. Cuando el potencial es débil, la estimación de primer orden suele ser suficiente: esta es la *primera aproximación de Born*, y equivale a aproximar la onda dispersada utilizando la onda plana incidente en la integral de (49). Así, analizando el caso de r grandes como en (50), y definiendo $\mathbf{q} = \mathbf{k}_o - \mathbf{k}$, de modo que $\hbar\mathbf{q}$ es el momento transferido al centro dispersor, obtenemos para la sección eficaz diferencial

$$\boxed{\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\mu^2}{4\pi^2\hbar^4} \left| \int d^3r' e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') \right|^2} . \quad (\text{primera aproximación de Born}) \quad (51)$$

Como estamos considerando que la dispersión es elástica, es decir $k = k_o$, podemos reescribir (ejercicio)

$$q = |\mathbf{k}_o - \mathbf{k}| = 2k \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) .$$

Si además el potencial es central podemos elegir para integrar en \mathbf{r}' el eje z apuntando en la dirección de \mathbf{q} , de donde $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}' = qr' \cos \theta'$, de manera que

$$\int d^3r' e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') = \int_0^\infty dr' r'^2 V(r') \int_0^\pi d\theta' \sin \theta' e^{iqr' \cos \theta'} \int_0^{2\pi} d\varphi' = \frac{4\pi}{q} \int_0^\infty dr' r' V(r') \text{sen}(qr') .$$

La sección eficaz diferencial para un potencial central en la primera aproximación de Born resulta entonces

$$\boxed{\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4\mu^2}{\hbar^4 q^2} \left| \int_0^\infty dr' r' V(r') \text{sen}(qr') \right|^2} .$$

6.4. Análisis de ondas parciales

Si bien hasta aquí era importante la hipótesis de que el potencial V fuera débil, en muchas situaciones donde esto no ocurre se torna necesaria una descripción más general. Concentrándonos en el caso de potenciales esféricamente simétricos, describimos la onda plana incidente (en la dirección $+z$) en términos de los autoestados de \hat{L}^2

$$e^{i\mathbf{k}_o \cdot \mathbf{r}} = e^{ikr \cos \theta} = \sum_{\ell=0}^{\infty} i^\ell (2\ell + 1) j_\ell(kr) P_\ell(\cos \theta) ,$$

es decir, una superposición de estados con ℓ bien definido. Cada una de estas *ondas parciales* se verá afectada de manera diferente por el centro dispersor, y el análisis que encaramos pretende esclarecer cómo es esa distorsión.

Sabemos que podemos escribir la solución general de la ecuación de Schrödinger para un potencial central como

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\ell, m} c_{\ell m} R_{k\ell}(r) Y_\ell^m(\theta, \varphi) ,$$

donde $R_{k\ell}$ satisface la ecuación de onda radial

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] (rR_{k\ell}(r)) = \frac{2\mu}{\hbar^2} V(r) (rR_{k\ell}(r)) . \quad (52)$$

Como en este caso hay invarianza rotacional, $\psi(\mathbf{r})$ no debe depender de φ , de modo que en la expansión anterior solo intervienen los sumandos con $m=0$, y como los Y_ℓ^0 son proporcionales a los P_ℓ

$$\psi(r, \theta) = \sum_{\ell} a_\ell R_{k\ell}(r) P_\ell(\cos \theta) . \quad (53)$$

A partir de la expresión (48), teniendo presente la simetría del problema, podemos escribir (obviando una constante global de normalización)

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} i^\ell (2\ell + 1) j_\ell(kr) P_\ell(\cos \theta) + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} ,$$

cuyo comportamiento asintótico (para r grandes) es el que se registra en los detectores. Recordando que

$$j_\ell(kr) \simeq \frac{\text{sen}(kr - \ell\pi/2)}{kr} \quad (r \rightarrow \infty) ,$$

tenemos

$$\psi(r, \theta) \simeq \sum_{\ell=0}^{\infty} i^{\ell} (2\ell + 1) P_{\ell}(\cos \theta) \frac{\text{sen}(kr - \ell\pi/2)}{kr} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} .$$

Reemplazando

$$\text{sen}(kr - \ell\pi/2) = \frac{(-i)^{\ell} e^{ikr} - i^{\ell} e^{-ikr}}{2i}$$

la expresión anterior puede escribirse

$$\psi(r, \theta) \simeq -\frac{e^{-ikr}}{2ikr} \sum_{\ell=0}^{\infty} i^{2\ell} (2\ell + 1) P_{\ell}(\cos \theta) + \frac{e^{ikr}}{r} \left[f(\theta) + \frac{1}{2ik} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) P_{\ell}(\cos \theta) \right] . \quad (54)$$

Por otro lado, para encontrar la forma asintótica de $R_{k\ell}$ reescribimos como es habitual la ecuación (52)

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + k^2 \right) (r R_{k\ell}(r)) = 0 ,$$

cuya solución conocemos de aquellos inolvidables momentos

$$R_{k\ell}(r) = A_{\ell} j_{\ell}(kr) + B_{\ell} n_{\ell}(kr) .$$

En el caso en que $V(r) = 0$ debemos descartar el último término, ya que las funciones de Neumann divergen en el origen. Aquí en cambio estamos considerando potenciales dispersores no nulos, y estas soluciones son solo válidas para r grandes, de modo que en general $B_{\ell} \neq 0$. El comportamiento asintótico de las funciones de Neumann (para r grandes) tampoco esconde secretos para nosotros

$$n_{\ell}(kr) \simeq -\frac{\cos(kr - \ell\pi/2)}{kr} \quad (r \rightarrow \infty) ,$$

de manera que

$$R_{k\ell}(r) = A_{\ell} \frac{\text{sen}(kr - \ell\pi/2)}{kr} - B_{\ell} \frac{\cos(kr - \ell\pi/2)}{kr} = C_{\ell} \frac{\text{sen}(kr - \ell\pi/2 + \delta_{\ell})}{kr} \quad (r \rightarrow \infty) ,$$

donde $A_{\ell} = C_{\ell} \cos \delta_{\ell}$ y $B_{\ell} = -C_{\ell} \sin \delta_{\ell}$, o lo que es equivalente $C_{\ell} = \sqrt{A_{\ell}^2 + B_{\ell}^2}$ y $\delta_{\ell} = -\text{arc tg}(B_{\ell}/A_{\ell})$. Aquí se pone en evidencia que si no hay potencial dispersor, $B_{\ell} = 0$ y por lo tanto $\delta_{\ell} = 0 \quad \forall \ell$. Es decir, los “corrimientos de fase” δ_{ℓ} miden cuánto difiere $R_{k\ell}(r)$ de $j_{\ell}(kr)$, que es la solución correspondiente a $V(r) = 0$. La sección eficaz entonces dependerá de las δ_{ℓ} , que intervienen en la expresión (53)

$$\psi(r, \theta) = \sum_{\ell} a_{\ell} P_{\ell}(\cos \theta) \frac{\text{sen}(kr - \ell\pi/2 + \delta_{\ell})}{kr} .$$

Esta “onda plana distorsionada” difiere de una onda plana en los corrimientos de fase δ_{ℓ} . Nuevamente, reescribiendo

$$\text{sen}(kr - \ell\pi/2 + \delta_{\ell}) = \frac{(-i)^{\ell} e^{ikr} e^{i\delta_{\ell}} - i^{\ell} e^{-ikr} e^{-i\delta_{\ell}}}{2i} ,$$

la expresión anterior queda

$$\psi(r, \theta) = -\frac{e^{-ikr}}{2ikr} \sum_{\ell=0}^{\infty} a_{\ell} i^{\ell} e^{-i\delta_{\ell}} P_{\ell}(\cos \theta) + \frac{e^{ikr}}{2ikr} \sum_{\ell=0}^{\infty} a_{\ell} (-i)^{\ell} e^{i\delta_{\ell}} P_{\ell}(\cos \theta) . \quad (55)$$

Igualando para cada ℓ los coeficientes de e^{-ikr}/r en (54) y (55), llegamos a que

$$(2\ell + 1) i^{2\ell} = a_{\ell} i^{\ell} e^{-i\delta_{\ell}} \quad \Rightarrow \quad a_{\ell} = (2\ell + 1) i^{\ell} e^{i\delta_{\ell}} .$$

Reemplazando finalmente en (55) e igualando con (54) arribamos a (ejercicio)

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) P_{\ell}(\cos \theta) (e^{2i\delta_{\ell}} - 1) = \frac{1}{k} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) e^{i\delta_{\ell}} \text{sen } \delta_{\ell} P_{\ell}(\cos \theta) . \quad (56)$$

Con estas expresiones tenemos

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 = \frac{1}{k^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{\ell'=0}^{\infty} (2\ell + 1) (2\ell' + 1) e^{i(\delta_{\ell} - \delta_{\ell'})} \text{sen } \delta_{\ell} \text{sen } \delta_{\ell'} P_{\ell}(\cos \theta) P_{\ell'}(\cos \theta) ,$$

de donde, usando las condiciones de ortonormalización para los polinomios de Legendre

$$\int_0^\pi d\theta \sin \theta P_\ell(\cos \theta) P_{\ell'}(\cos \theta) = \frac{2}{2\ell+1} \delta_{\ell,\ell'}$$

obtenemos (ejercicio)

$$\sigma = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sigma_\ell = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \sin^2 \delta_\ell . \quad (57)$$

Nuevamente llegamos a una expresión donde se superponen términos correspondientes a diferentes valores de ℓ , en este caso las *secciones eficaces parciales* σ_ℓ . Como esperamos, cuando $V = 0$ se anulan todos los δ_ℓ , y por lo tanto las secciones eficaces diferencial y total también se anulan. Vale la pena notar que si bien en estas sumatorias intervienen infinitos sumandos, en la mayoría de los casos las series convergen con unos pocos términos (una excepción notable es la dispersión por un potencial coulombiano).

Un importante resultado se obtiene al analizar la dispersión hacia delante ($\theta = 0$) en la expresión general (56) para la amplitud de dispersión, recordando que $P_\ell(1) = 1 \forall \ell$

$$f(0) = \frac{1}{k} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) (\sin \delta_\ell \cos \delta_\ell + i \sin^2 \delta_\ell) .$$

Comparando con (57) vemos que

$$\frac{4\pi}{k} \text{Im} f(0) = \sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \sin^2 \delta_\ell .$$

Este es el *teorema óptico*, casualmente porque es similar a un resultado importante de la óptica referido a la dispersión de la luz. De aquí puede interpretarse que $f(0)$ indica el decrecimiento del número de partículas en la dirección original luego de pasar por el centro dispersor.

La amplitud de dispersión (56) puede expresarse en general como

$$f(\theta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) f_\ell(k) P_\ell(\cos \theta) , \quad (58)$$

donde cada f_ℓ se denomina “amplitud de la onda parcial”

$$f_\ell(k) = \frac{1}{k} e^{i\delta_\ell} \sin \delta_\ell = \frac{1}{2ik} (e^{2i\delta_\ell} - 1) = \frac{1}{2ik} [S_\ell(k) - 1] .$$

En el caso de dispersión elástica, $|S_\ell(k)| = 1$, lo que puede interpretarse como conservación de flujo. En cambio cuando hay absorción del haz incidente (es decir, hay pérdida de flujo), redefinimos

$$S_\ell(k) = \eta_\ell(k) e^{2i\delta_\ell} , \quad \text{con } 0 \leq \eta_\ell(k) \leq 1 ,$$

y entonces una medida de esa pérdida está dada por

$$f_\ell(k) = \frac{\eta_\ell(k) e^{2i\delta_\ell} - 1}{2ik} = \frac{1}{2k} \left[\eta_\ell(k) \sin(2\delta_\ell) + i \left(1 - \eta_\ell(k) \cos(2\delta_\ell) \right) \right] .$$

La sección eficaz elástica total resulta entonces (ejercicio)

$$\sigma_{\text{el}} = 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) |f_\ell|^2 = \frac{\pi}{k^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \left[1 + \eta_\ell^2(k) - 2\eta_\ell(k) \cos(2\delta_\ell) \right] ,$$

mientras que la sección eficaz inelástica total (a menudo llamada sección eficaz de reacción) tiene en cuenta la pérdida de flujo

$$\sigma_{\text{inel}} = \frac{\pi}{k^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \left[1 - \eta_\ell^2(k) \right] .$$

Claramente, si $\eta_\ell(k) = 1$ no hay dispersión inelástica para esa onda parcial; por otro lado, en el caso en que $\eta_\ell(k) = 0$, hay absorción total de la ℓ -ésima componente.

La sección eficaz total resulta entonces

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_{\text{el}} + \sigma_{\text{inel}} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) \left[1 - \eta_{\ell}(k) \cos(2\delta_{\ell}) \right].$$

También aquí podemos comparar esta expresión con $f(0)$, evaluando la (58) para $\theta=0$, y recuperamos el teorema óptico, pues

$$\text{Im}f(0) = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) \text{Im}f_{\ell} = \frac{k}{4\pi} \sigma_{\text{total}}.$$

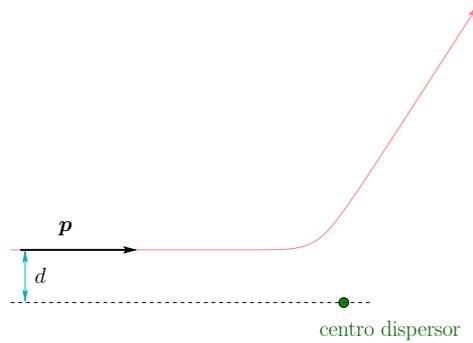
Es interesante notar que esta identidad extiende su validez al caso de dispersión inelástica.

El problema de determinar los δ_{ℓ} , suele ser complicado; sin embargo en algunos casos pueden hacerse simplificaciones que facilitan mucho los cálculos, como es el caso de partículas incidentes poco energéticas. Para analizar esta situación recordemos que en la descripción clásica el *parámetro de impacto* d nos permite escribir el momento angular en términos del impulso lineal p como $L = d \cdot p$; como el potencial solo abarca la región $r < a$, la acción del potencial dispersor sobre los momentos angulares mayores que $a \cdot p$ será despreciable. Llevado a la cuántica, aproximando $L = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1)} \simeq \hbar\ell$ y recordando que $p = \hbar k$, la interacción se torna despreciable entonces cuando $\ell > ka$; en ese caso, la expansión de ondas parciales solo contará con algunos términos para los cuales $\ell < ka$. Si la energía $\hbar^2 k^2 / (2m)$ del haz incidente es suficientemente baja, entonces $ka \ll 1$, de manera que solo el término con $\ell = 0$ contribuye a la amplitud de dispersión, que en este caso resulta

$$f(\theta) = \frac{1}{k} e^{i\delta_0} \sin \delta_0,$$

la cual es independiente de θ . Esta dispersión isotrópica se denomina *dispersión de ondas S*, y las secciones eficaces toman una forma muy simple:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_0|^2 = \frac{1}{k^2} \sin^2 \delta_0 \quad \text{y} \quad \sigma = 4\pi |f_0|^2 = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \delta_0.$$



Corrimientos de fase

En la región $r > a$, las ondas parciales de la expresión (53) pueden también escribirse expresando las soluciones radiales como

$$R_{k\ell}^> = D_{\ell} \left[h_{\ell}^*(kr) + e^{2i\delta_{\ell}} h_{\ell}(kr) \right],$$

donde $D_{\ell} = (1 + iB_{\ell}/A_{\ell})/2$ y $h_{\ell}(kr) \equiv h_{\ell}^{(1)}(kr) = j_{\ell}(kr) + i n_{\ell}(kr)$ son las funciones esféricas de Hankel de primera especie. La condición de continuidad para las soluciones en $r=a$ conecta las funciones anteriores con las soluciones internas $R_{k\ell}^<$, lo que —como vimos en casos anteriores— equivale a igualar las derivadas logarítmicas

$$\alpha_{\ell} \equiv \frac{d}{dr} \left(\ln R_{k\ell}^> \right) \Big|_{r=a} = \frac{h_{\ell}'(kr) + e^{2i\delta_{\ell}} h_{\ell}'(kr)}{h_{\ell}^*(kr) + e^{2i\delta_{\ell}} h_{\ell}(kr)} \Big|_{r=a},$$

de donde (ejercicios)

$$e^{2i\delta_{\ell}} - 1 = \frac{2j_{\ell}' - \alpha_{\ell} j_{\ell}}{\alpha_{\ell} h_{\ell} - h_{\ell}'} \Big|_{r=a} \quad \text{y} \quad \cotg \delta_{\ell} = \frac{n_{\ell}' - \alpha_{\ell} n_{\ell}}{j_{\ell}' - \alpha_{\ell} j_{\ell}} \Big|_{r=a}.$$

En el caso de una esfera impenetrable de radio a , $R_{k\ell}(a)=0$ y $\alpha_{\ell} \rightarrow \infty$, de donde resulta

$$\cotg \delta_{\ell} = \frac{n_{\ell}(ka)}{j_{\ell}(ka)}.$$

En particular, para la dispersión de ondas s (solo $\ell=0$) se obtiene

$$\delta_0 = -ka \quad \left(\cotg \delta_0 = -\frac{\cos(ka)}{\sin(ka)} \right).$$

Para este potencial repulsivo, el corrimiento de fase resulta negativo.

6.5. Dispersión de partículas idénticas

En una descripción clásica de interacción de partículas idénticas, la sección eficaz diferencial siempre debe incluir dos términos,

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} + \frac{d\sigma(\pi - \theta)}{d\Omega} ,$$

correspondientes a la ambigüedad de detectar cualquiera de las dos partículas que interactúan. En cuántica la situación cambia, pues debe imponerse la simetría adecuada a las funciones de onda que describen el sistema. Por ejemplo, para el caso de bosones, la función de la onda dispersada debe escribirse

$$\psi_{\text{sim}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_o \cdot \mathbf{r}} + e^{-i\mathbf{k}_o \cdot \mathbf{r}} + f_{\text{sim}}(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} ,$$

donde $f_{\text{sim}}(\theta) = f(\theta) + f(\pi - \theta)$. Entonces, para bosones

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{bosón}} = \left| f(\theta) + f(\pi - \theta) \right|^2 = \left| f(\theta) \right|^2 + \left| f(\pi - \theta) \right|^2 + 2 \operatorname{Re} \left[f^*(\theta) f(\pi - \theta) \right] .$$

Vemos que a la descripción clásica se agrega el tercer término de interferencia, en virtud de la simetrización de la función de onda. En el caso particular de $\theta = \pi/2$ esta sección eficaz diferencial resulta $4|f(\pi/2)|^2$, el doble de lo predicho por la clásica.

Analicemos ahora el caso de dos fermiones con espín 1/2. Sabemos que el estado conjunto de espín corresponde a un singlete (antisimétrico) o a los estados del triplete (simétricos). Para que la función de onda global resulte antisimétrica, los estados de espín deben combinarse con funciones de onda espaciales respectivamente simétrica (singlete) o antisimétrica (triplete). La contribución asociada al estado singlete, evaluado con la función espacial simétrica es

$$\frac{d\sigma_S}{d\Omega} = \left| f(\theta) + f(\pi - \theta) \right|^2 ,$$

mientras que la correspondiente a los estados triplete involucra a la función espacial antisimétrica

$$\frac{d\sigma_A}{d\Omega} = \left| f(\theta) - f(\pi - \theta) \right|^2 .$$

Para un haz no polarizado, todos los estados son igualmente probables, por lo cual

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{1/2} &= \frac{3}{4} \frac{d\sigma_A}{d\Omega} + \frac{1}{4} \frac{d\sigma_S}{d\Omega} = \frac{3}{4} \left| f(\theta) - f(\pi - \theta) \right|^2 + \frac{1}{4} \left| f(\theta) + f(\pi - \theta) \right|^2 \\ &= \left| f(\theta) \right|^2 + \left| f(\pi - \theta) \right|^2 - \operatorname{Re} \left[f^*(\theta) f(\pi - \theta) \right] . \end{aligned}$$

Aquí también interviene el término de interferencia, y en el caso de $\theta = \pi/2$ la sección eficaz diferencial resulta $|f(\pi/2)|^2$, que es la mitad de lo predicho por la clásica para partículas idénticas.

Analicemos finalmente otro ejemplo: se desea obtener la sección eficaz diferencial en la primera aproximación de Born para dos bosones idénticos con espín 1, que interactúan mediante el potencial $V(r) = V_o e^{-ar}$. Sabemos que los estados de espín posibles son simétricos en los casos del quintuplete $|2, m\rangle$ y el singlete $|0, 0\rangle$, mientras que los estados del triplete $|1, m\rangle$ son antisimétricos. La función de onda global debe ser simétrica, por lo que habrá 6 estados con función de onda espacial simétrica y 3 con función de onda espacial antisimétrica

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = \frac{2}{3} \frac{d\sigma_S}{d\Omega} + \frac{1}{3} \frac{d\sigma_A}{d\Omega} .$$

En la primera aproximación de Born

$$f(\theta) = -\frac{2V_o\mu}{\hbar^2 q} \int_0^\infty dr r e^{-ar} \operatorname{sen}(qr) = -\frac{4V_o\mu a}{\hbar^2 [a^2 + 4k^2 \operatorname{sen}^2(\theta/2)]^2} ,$$

de donde podemos calcular las contribuciones $d\sigma_S$ y $d\sigma_A$.