

El problema del átomo de hidrógeno presenta soluciones del tipo $|nlm\rangle$ asociadas a las funciones de onda posibles del electrón de manera tal que $\langle \vec{r} | nlm \rangle = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$. La energía depende únicamente de n . Por otro lado, el electrón tiene espín $1/2$.

a)

En el primer ítem se pide construir la base acoplada del subespacio de autoestados del problema del átomo de hidrógeno asociado a la energía del primer excitado y teniendo en cuenta el spin $1/2$ del electrón. El hamiltoniano viene dado por $H = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r}$ y las soluciones están etiquetadas mediante los números cuánticos de los $|nlm\rangle$ de manera tal que $n = 1, 2, 3, \dots$, $0 \leq l \leq (n-1)$ y $-l \leq m \leq l$. Las energías del problema están degeneradas en l y en m y son de la forma $E_n \propto 1/n^2$. Por lo tanto, para armar una base del subespacio $n = 2$, que llamaremos S_2 , necesitamos tener en cuenta que el autovalor de momento angular l puede valer 0 o 1. El espacio en cuestión viene dado por el producto tensorial de la parte espacial, generada por $\{|200\rangle, |211\rangle, |210\rangle, |21-1\rangle\}$, y el de la parte de spin, dado por $\{|+\rangle, |-\rangle\}$. S_2 tiene entonces dimensión 8. Para construir la base acoplada necesitamos definir el operador de momento angular total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ y realizar dos sumas de momento angular: una trivial de $0 \times \frac{1}{2}$ y otra de $1 \times \frac{1}{2}$ (en la notación de la tabla de los Clebsch-Gordon). En el segundo caso se tiene que $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$. Realizando la notación $|nlsjm_j\rangle$ y omitiendo el tercer número cuántico que vale $1/2$ para todos los estados que nos interesan, se llega a la siguiente base¹:

$$B_{acoplada} = \left\{ |20\frac{1}{2}\frac{1}{2}\rangle, |20\frac{1}{2}\frac{-1}{2}\rangle, |21\frac{1}{2}\frac{1}{2}\rangle, |21\frac{1}{2}\frac{-1}{2}\rangle, |21\frac{3}{2}\frac{3}{2}\rangle, |21\frac{3}{2}\frac{1}{2}\rangle, |21\frac{3}{2}\frac{-1}{2}\rangle, |21\frac{3}{2}\frac{-3}{2}\rangle \right\} \quad (1)$$

b)

A partir de ahora, el problema está centrado en el análisis del efecto de una perturbación $V = -eEz$ agregada al hamiltoniano del problema con el objetivo de romper la degeneración pero teniendo en cuenta únicamente los cuatro primeros estados de la base que encontramos, es decir, los que tienen $j = 1/2$. Se supone que el campo eléctrico utilizado para generarla es tal que la perturbación es pequeña comparada con las energías del problema. En este ítem en particular, la idea es encontrar la matriz del operador V en nuestra base, o sea que tenemos 16 elementos de matriz para calcular. Vamos a ver que muchos de ellos se pueden anular utilizando diferentes argumentos de simetría. Por empezar, V es hermítico, por lo que sólo hay 10 elementos realmente independientes. Además, al ser proporcional a una de las coordenadas del operador de posición, la propiedad $\Pi z \Pi = -z$ implica que V cambia de signo ante paridad. Esto quiere decir que si $|\Psi\rangle$ y $|\Phi\rangle$ son estados con paridad definida con autovalores ϵ_1 y ϵ_2 (reales) entonces

$$\langle \Psi | V | \Phi \rangle = -\langle \Psi | \Pi V \Pi | \Phi \rangle = -\langle \Psi | V | \Phi \rangle \epsilon_1 \epsilon_2 \quad (2)$$

por lo que el elemento de matriz se anulará si dos estados tienen la misma paridad. Esto anula automáticamente todos los elementos diagonales de la matriz. Además, como vimos en clase la paridad de los estados $|nlm\rangle$ viene dada por $(-1)^l$, y, teniendo en cuenta que en la base original las funciones de onda espacial y de spin quedan factorizadas, se deduce que no habrá elementos de matriz no nulos entre estados que provengan de un mismo l . Resumiendo, tenemos que si denominamos $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle$ y $|4\rangle$ a los estados de nuestra base en el orden en que los expresamos anteriormente valen

¹Usaremos kets con cuatro números para la base acoplada y kets con tres números para la parte espacial de la base desacoplada

$$\langle 1|V|1\rangle = \langle 2|V|2\rangle = 0 \quad (3)$$

$$\langle 3|V|3\rangle = \langle 4|V|4\rangle = 0 \quad (4)$$

$$\langle 1|V|2\rangle = \langle 3|V|4\rangle = 0 \quad (5)$$

Ahora sólo nos queda utilizar el teorema de Wigner-Eckart. Sabemos que podemos pensar en el operador z como en la componente 0 de un tensor esférico irreducible de rango 1, es decir, $z = T_0^{(1)}$. Por lo tanto, cualquier elemento de matriz del tipo $\langle j'm'|z|jm\rangle$ será nulo a menos que se cumplan las reglas de selección $m' = m$ y $|j-1| \leq j' \leq j+1$. La primera de estas propiedades nos permite eliminar dos elementos de matriz adicionales:

$$\langle 1|V|4\rangle = \langle 2|V|3\rangle = 0 \quad (6)$$

En resumen, sólo nos quedan 4 elementos de matriz no nulos que se pueden obtener a calculando únicamente dos integrales. Los elementos a calcular son $\langle 1|V|3\rangle$ y $\langle 2|V|4\rangle$. Las cuentas necesarias son muy similares, como veremos a continuación. Para poder reducir los elementos de matriz es conveniente escribir los kets en términos de la base desacoplada:

$$\begin{aligned} |1\rangle &= |200\rangle |+\rangle & |2\rangle &= |200\rangle |-\rangle \\ |3\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} |211\rangle |-\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} |210\rangle |+\rangle \\ |4\rangle &= -\sqrt{\frac{2}{3}} |21-1\rangle |+\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} |210\rangle |-\rangle \end{aligned} \quad (7)$$

A la hora de evaluar el elemento de matriz de V , debemos tener en cuenta que el operador V no depende del spin y eso hace que solo sobrevivan elementos de matriz con el mismo spin. Obtenemos así

$$\begin{aligned} \langle 1|V|3\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{3}} \langle 200|V|210\rangle = \frac{eE}{\sqrt{3}} \langle 200|z|210\rangle \\ \langle 2|V|4\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} \langle 200|V|210\rangle = -\frac{eE}{\sqrt{3}} \langle 200|z|210\rangle \end{aligned} \quad (8)$$

Nos falta entonces solo calcular $\langle 200|z|210\rangle$; escribimos $z = r \cos \theta$ y separamos la integral radial de aquella angular

$$\langle 200|z|210\rangle = \int_0^\infty dr r^2 R_{20}^* r R_{21} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta Y_0^{*0} \cos \theta Y_1^0 \quad (9)$$

La integral radial es dato y la angular es muy sencilla. Obtenemos

$$\langle 200|z|210\rangle = 3a_0 \quad (10)$$

donde a_0 es el radio de Bohr. Obtenemos finalmente que la matriz del operador V es

$$V = \sqrt{3}eEa_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Notemos que la matriz obtenida se parte en bloques en los que interactúan los estados $|1\rangle$ con $|3\rangle$ por un lado, y $|2\rangle$ con $|4\rangle$ por el otro.

c)

Dado que nos encontramos en un subespacio degenerado en energía, para poder aplicar la teoría de perturbaciones es pasar a una base en la que el operador V sea diagonal. Como los bloques nombrados al final del ítem anterior son como la matriz de pauli σ_x , los autovectores son simplemente la suma y la resta de los estados involucrados en cada uno de ellos. Por lo tanto, nuestra nueva base será

$$B' = \left\{ |\psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |3\rangle), |\psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |3\rangle), |\psi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle + |4\rangle), |\psi_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle - |4\rangle) \right\} \quad (11)$$

Los autovalores asociados a cada uno de estos estados son inmediatos: $\sqrt{3}eEa_0$ para $|\psi_1\rangle$ y $|\psi_4\rangle$, $-\sqrt{3}eEa_0$ para $|\psi_2\rangle$ y $|\psi_3\rangle$. Una vez encontrada esta base, es sencillo obtener las correcciones a primer orden de la energía para cada uno de los estados, que vienen dadas por $E_i^{(1)} = \langle \psi_i | V | \psi_i \rangle$. Obtenemos entonces que $E_1^{(1)} = E_4^{(1)} = \sqrt{3}eEa_0$ y que $E_2^{(1)} = E_3^{(1)} = -\sqrt{3}eEa_0$. Como puede verse, la degeneración se rompe sólo parcialmente.