

La teoría de perturbaciones nos da un procedimiento sistemático para resolver, de manera aproximada, la dinámica de un sistema cuántico. En el caso general, ésta dinámica está descrita por un hamiltoniano del estilo

$$H = H_0 + V \quad (1)$$

Tanto en el caso estacionario ( $V = \text{cte}$ ) como en el dependiente del tiempo ( $V = V(t)$ ), este procedimiento requiere del cálculo de elementos de matriz  $V_{nm}$  del hamiltoniano de interacción o potencial, donde

$$V_{nm} = \langle n | V | m \rangle \quad (2)$$

En problemas de dimensión alta, como por ejemplo el átomo de Hidrógeno, resulta esencial utilizar criterios de simetría para descartar a priori el cálculo de ciertos elementos de matriz. En el caso (bastante común) en el que la perturbación esté dada por una función del operador posición tipo  $V(\vec{X})$ , será especialmente útil recurrir a argumentos de paridad y al teorema de Wigner-Eckart.

## Paridad

Tanto el operador posición como los autoestados de momento angular orbital total  $L^2$  tienen paridad bien definida, es decir que

$$\{X_i, \Pi\} = 0 \leftrightarrow \Pi X_i \Pi = -X_i \quad (3)$$

$$\Pi |lm\rangle = (-1)^l |lm\rangle \quad (4)$$

Obviamente, las formas cuadráticas en las componentes del operador posición también tendrán paridad bien definida, lo cual se desprende de la expresión (3) y de que el operador paridad es unitario:

$$\Pi X_i X_j \Pi = \Pi X_i \Pi \Pi X_j \Pi = (-X_i)(-X_j) = X_i X_j \quad (5)$$

### Ejemplo

Consideremos el átomo de hidrógeno bajo la acción de un potencial de interacción adicional del estilo  $V = \lambda Z$ . Si queremos estudiar perturbativamente las correcciones a cierto estado  $|nlm\rangle$ , entonces es necesario calcular elementos de matriz del estilo

$$\langle n'l'm' | V | nlm \rangle = \lambda \langle n'l'm' | Z | nlm \rangle \quad (6)$$

Usando nuevamente que el operador  $\Pi$  es unitario, podemos escribir

$$\langle n'l'm' | Z | nlm \rangle = \langle n'l'm' | \Pi \Pi Z \Pi \Pi | nlm \rangle \quad (7)$$

$$= (-1)^{l'} (-1)^l \langle n'l'm' | (-Z) | nlm \rangle \quad (8)$$

$$= (-1)^{(l'+l+1)} \langle n'l'm' | Z | nlm \rangle \quad (9)$$

Para verificar la igualdad, los estados involucrados deben cumplir con la regla de selección

$$l' + l + 1 = 2k \text{ con } k \in \mathbb{Z} \quad (10)$$

## Wigner-Eckart

El teorema WE nos dice que

$$\langle \alpha'; j'm' | T_q^{(k)} | \alpha; jm \rangle = \langle jk; mq | jk; j'm' \rangle \frac{\langle \alpha' j' | T^{(k)} | \alpha j \rangle}{\sqrt{2j+1}} \quad (11)$$

La presencia del coeficiente de Clebsch-Gordan en el lado derecho de la expresión de arriba implica que el elemento de matriz es cero a menos que

$$|j - k| \leq j' \leq j + k \quad (12)$$

$$m' = m + q \quad (13)$$

De esta manera, todos los elementos de matriz que no cumplan esas reglas de selección quedan descartados. Como paso previo a utilizar el teorema WE debemos escribir el operador  $V(\vec{X})$  en la base de tensores esféricos irreducibles (TEI).

Si el potencial es lineal en las coordenadas, basta con considerar la base de TEI de rango  $k = 1$ . Estos son:

$$T_0^{(1)} = Z \quad (14)$$

$$T_{\pm 1}^{(1)} = \frac{\mp(X \pm iY)}{\sqrt{2}} \quad (15)$$

Una manera de recordar estas expresiones es tomando en cuenta que los armónicos esféricos  $Y_{lm}(\hat{n})$  son TEI en si mismos, donde  $\hat{n} = (\sin(\phi) \sin(\theta), \cos(\phi) \sin(\theta), \cos(\theta))$ . Es decir, dado un operador vectorial en componentes cartesianas  $\vec{U} = (U_x, U_y, U_z)$ , la expresión de los TEI asociados en función de dichas componentes está dada por

$$T_q^{(k)} = Y_{l=k, m=q}(\vec{U}) \quad (16)$$

Por ejemplo,

$$Y_{10}(\hat{n}) = A \cos(\theta) = A n_z \Rightarrow T_0^{(1)} \propto Z \quad (17)$$

$$Y_{1,\pm 1}(\hat{n}) = B \sin(\theta) e^{\pm i\phi} = B(n_x \pm i n_y) \Rightarrow T_{\pm 1}^{(1)} \propto X \pm iY \quad (18)$$

Por otro lado, si el potencial es cuadrático en las coordenadas, debemos considerar (también) la base de TEI de rango  $k = 2$ . Escritos en función de sus componentes cartesianos, estos son:

$$T_{\pm 2}^{(2)} = \frac{1}{2} (X^2 - Y^2) \pm iXY \quad (19)$$

$$T_{\pm 1}^{(1)} = \mp XZ - iZY \quad (20)$$

$$T_0^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{6}} (3Z^2 - r^2) \quad (21)$$

En lugar de recordar estas expresiones, para desarrollar un potencial cuadrático en la base de TEI podemos usar el resultado del ejercicio 11 de la Guía 5, que nos permite expresar un TEI como suma de productos de tensores irreducibles:

$$T_q^{(k)} = \sum_{q_1, q_2} \langle q_1 q_2 | k q \rangle X_{q_1}^{(k_1)} X_{q_2}^{(k_2)} \quad (22)$$

Esta relación se puede invertir para expresar un producto de tensores irreducibles como sumas de tensores irreducibles. Para ello, multiplicamos a ambos lados por  $\langle k q | q'_1, q'_2 \rangle$  y sumamos sobre  $|k_1 - k_2| \leq k \leq k_1 + k_2$  y  $-k \leq q \leq k$

$$\sum_{k, q} \langle k q | q'_1, q'_2 \rangle T_q^{(k)} = \sum_{k, q} \sum_{q_1, q_2} \langle q_1 q_2 | k q \rangle \langle k q | q'_1, q'_2 \rangle X_{q_1}^{(k_1)} X_{q_2}^{(k_2)} \quad (23)$$

$$\Rightarrow X_{q_1}^{(k_1)} X_{q_2}^{(k_2)} = \sum_{k, q} \langle k q | q_1, q_2 \rangle T_q^{(k)} \quad (24)$$

donde usamos que  $\sum_{k, q} |k, q\rangle \langle k, q| = \mathbb{I}$  y que  $\langle q_1, q_2 | q'_1, q'_2 \rangle = \delta_{q_1, q'_1} \delta_{q_2, q'_2}$ . Notar que es necesario que  $q = q_1 + q_2$  para que el coeficiente de Clebsch Gordan no se anule

*Ejemplo*

Quiero estudiar los elementos de matriz  $\langle n'l'm'|V|nlm\rangle$  de la perturbación  $V = \lambda XZ$ . Para usar el teorema WE, escribo los operadores X y Z en la base de TEI de rango 1 (expresiones 14 y 15)

$$Z = T_0^{(1)} \quad (25)$$

$$X = \frac{1}{\sqrt{2}} (T_{-1}^{(1)} - T_{+1}^{(1)}) \quad (26)$$

Entonces la perturbación la puedo reescribir como

$$V = \frac{\lambda}{\sqrt{2}} (T_{-1}^{(1)} - T_{+1}^{(1)}) T_0^{(1)} = \frac{\lambda}{\sqrt{2}} (T_{-1}^{(1)} T_0^{(1)} - T_{+1}^{(1)} T_0^{(1)}) \quad (27)$$

Usando ahora la expresión (24) para cada uno de los términos:

$$T_{-1}^{(1)} T_0^{(1)} = \sum_{k=0,1,2} \langle k1| -1, 0\rangle T_{-1}^{(k)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (T_{-1}^{(1)} - T_{-1}^{(2)}) \quad (\text{con } q = -1 + 0 = -1) \quad (28)$$

$$T_{+1}^{(1)} T_0^{(1)} = \sum_{k=0,1,2} \langle k1| +1, 0\rangle T_{+1}^{(k)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (T_{+1}^{(1)} - T_{+1}^{(2)}) \quad (\text{con } q = +1 + 0 = +1) \quad (29)$$

Finalmente juntamos ambas expresiones y volvemos a (27)

$$V = \frac{\lambda}{\sqrt{2}} (T_{-1}^{(1)} T_0^{(1)} - T_{+1}^{(1)} T_0^{(1)}) = \frac{\lambda}{2} (T_{-1}^{(1)} - T_{-1}^{(2)} - T_{+1}^{(1)} - T_{+1}^{(2)}) = -\frac{\lambda}{2} (T_{-1}^{(2)} + T_{+1}^{(2)}) \quad (30)$$