

Perturbaciones independientes del tiempo (TIPT)

Hay pocos ejemplos de H cuyos ~~autovalores~~ A.V. se pueden calcular exactamente.

Se usan métodos aproximados (se intenta que la aprox. sea controlada).

TIPT: Rayleigh-Schrödinger pert. theory

Supongamos que podemos escribir el H como:

$$H(\lambda) = H_0 + \lambda V$$

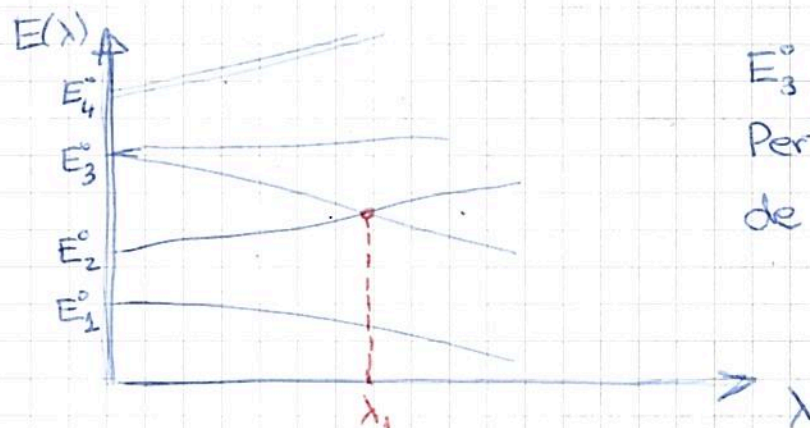
~~donde H_0 es un hamiltoniano independiente del tiempo~~ V tiene una magnitud comparable a H_0 .

$\lambda \in \mathbb{R}$, nos interesa el limite $\lambda \ll 1$

(3 o 4 órdenes de magnitud típicamente)

OBJETIVO:

\Rightarrow Resolver $H(\lambda) |\psi(\lambda)\rangle = E(\lambda) |\psi(\lambda)\rangle$ aprox. //



E_3^0, E_4^0 son degen.
Perturbación rompe dep. de E_3^0

λ_1
cruce de niveles (no evitado)

Suponemos conocido:

$$H_0 |\psi_n^0\rangle = E_n |\psi_n^0\rangle$$

Suponemos (espectro discreto)

Indice i : autovectores de autosubespacio E_n

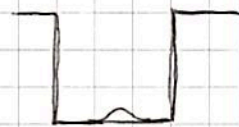
Hoy: N°

Nombre:

nusares

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = \delta_{nm} \\ \sum_n | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | = \mathbb{I} \end{array} \right.$$

E_j : $H_0 \leftarrow$ átomo de hidrógeno



$$\lambda V \rightarrow e \vec{r} \cdot \vec{E} = e x E_0 \quad (\vec{E} = E_0 \hat{x})$$

efecto Stark

\hookrightarrow parámetro λ

$$\lambda V \rightarrow \frac{e}{2m_e c} \vec{B} \cdot (\vec{L} + g_e \vec{S})$$

efecto Zeeman

Solución aproximada a primer orden en λ

Expandimos:

$$E(\lambda) = \epsilon_0 + \lambda \epsilon_1 + \dots + \lambda^q \epsilon_q + \dots$$

$$|\psi(\lambda)\rangle = |0\rangle + \lambda |1\rangle + \dots + \lambda^q |q\rangle + \dots$$

$$\Rightarrow (H_0 + \lambda V) \left(\sum_q \lambda^q |q\rangle \right) = \left(\sum_q \lambda^q \epsilon_q \right) \left(\sum_q \lambda^q |q\rangle \right)$$

Orden cero en λ :

$$H_0 |0\rangle = \epsilon_0 |0\rangle$$

Orden λ^1 :

$$H_0 \lambda |1\rangle + \lambda V |0\rangle = \epsilon_0 \lambda |1\rangle + \lambda \epsilon_1 |0\rangle$$

~~$$\lambda (H_0 - \epsilon_0) |1\rangle + \lambda (V - \epsilon_1) |0\rangle = 0$$~~

$$\Rightarrow (H_0 - \epsilon_0) |1\rangle + (V - \epsilon_1) |0\rangle = 0$$

Orden λ^2 :

$$(H_0 - \epsilon_0)|2\rangle + (V - \epsilon_1)|1\rangle - \epsilon_2|0\rangle = 0$$

Orden λ^q :

$$(H_0 - \epsilon_0)|q\rangle + (V - \epsilon_1)|q-1\rangle - \epsilon_2|q-2\rangle \dots - \epsilon_q|0\rangle = 0$$

Perturbación de un nivel no-degenerado

A orden cero: $H_0|0\rangle = \epsilon_0|0\rangle$

ϵ_0 corresponde a alguno de los autovalores de H_0 .

Sup. $\epsilon_0 = E_n^\circ$

$$|0\rangle = |\varphi_n\rangle$$

A orden 1: $(H_0 - \epsilon_0)|1\rangle + (V - \epsilon_1)|0\rangle = 0$

PROYECTAMOS SOBRE $|\varphi_n\rangle$:

$$\underbrace{\langle \varphi_n | H_0 - \epsilon_0 | 1 \rangle}_{=0} + \langle \varphi_n | V - \epsilon_1 | 0 \rangle = 0$$

como $|\varphi_n\rangle = |0\rangle \Rightarrow \epsilon_1 = \langle \varphi_n | V | 0 \rangle = \langle \varphi_n | V | \varphi_n \rangle$

Hasta acá tenemos:

$$E_n(\lambda) = E_n^\circ + \lambda \langle \varphi_n | V | \varphi_n \rangle + O(\lambda^2)$$

CORRECCIÓN
DEL AUTOVALOR
A PRIMER ORDEN

CORRECCIÓN DEL AUTOVECTOR A 1er ORDEN

Proyectamos sobre $|\varphi_p^i\rangle \neq |\varphi_n\rangle$

$$\langle \varphi_p^i | H_0 - \epsilon_0 | 1 \rangle + \langle \varphi_p^i | V - \epsilon_1 | 0 \rangle = 0$$

$\begin{array}{cc} \parallel & \parallel \\ E_n^\circ & | \varphi_n \rangle \end{array}$

$$(E_p^\circ - E_n^\circ) \underbrace{\langle \varphi_p^i | 1 \rangle}_{\text{esto queremos}} + \langle \varphi_p^i | V | \varphi_n \rangle + \underbrace{\langle \varphi_p^i | \varphi_n \rangle}_{=0} \epsilon_1 = 0$$

nusares

$$\Rightarrow \langle \varphi_p^i | 1 \rangle = \frac{1}{E_n^0 - E_p^0} \langle \varphi_p^i | V | \varphi_n \rangle \quad (p \neq 0)$$

Nos faltaría sólo $\langle \varphi_n | 1 \rangle = \langle 0 | 1 \rangle$

A 1er orden vale: $|\psi(\lambda)\rangle \simeq |0\rangle + \lambda |1\rangle$

$$(H_0 - E_0) |1\rangle = - (V - E_1) |0\rangle$$

$$\Leftrightarrow (H_0 - E_n^0) |1\rangle = - (V - E_n^1) |\varphi_n\rangle$$

$|1\rangle$ debe satisfacer esta ecuación. El RHS es

algo conocido. Buscamos solución de la forma:

$$|1\rangle = \sum_{p \neq n} |\varphi_p\rangle \langle \varphi_p | 1 \rangle$$

Se podría agregar $|\varphi_n\rangle$ pero no cambia el hecho

de que $|1\rangle$ sea solución, porque $(H_0 - E_n^0) |\varphi_n\rangle = 0$

Proyectamos con $\langle \varphi_p |$:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_p | H_0 - E_n^0 | 1 \rangle &= - \langle \varphi_p | V - E_n^1 | \varphi_n \rangle \\ &= - \langle \varphi_p | V | \varphi_n \rangle \end{aligned}$$

$$(E_p^0 - E_n^0) \langle \varphi_p | 1 \rangle = - \langle \varphi_p | V | \varphi_n \rangle$$

$$\Rightarrow \langle \varphi_p | 1 \rangle = \frac{\langle \varphi_p | V | \varphi_n \rangle}{E_n^0 - E_p^0}$$

Entonces:

$$|1\rangle = \sum_{p \neq n} \frac{\langle \psi_p | V | \psi_n \rangle}{E_n^0 - E_p^0} |\psi_p\rangle$$

Si le agregamos $\alpha |\psi_n\rangle$, esto lo combinamos con el término de orden 0 del ket perturbado.

Energías a segundo orden

Teníamos:

$$(H_0 - E_n^0) |2\rangle + (V - E_1) |1\rangle - E_2 |0\rangle = 0$$

Ya conocemos: $|0\rangle = |\psi_n\rangle$

$$|1\rangle = \sum_{p \neq n} \frac{\langle \psi_p | V | \psi_n \rangle}{E_n^0 - E_p^0} |\psi_p\rangle$$

Proyectamos con $\langle \psi_n |$.

El primer término se va: $\langle \psi_n | H_0 - E_n^0 | 2 \rangle = (E_n^0 - E_n^0) \langle \psi_n | 2 \rangle$

$$\langle \psi_n | V - E_1 | 1 \rangle - E_2 \langle \psi_n | \psi_n \rangle = 0, \text{ pero } |\psi_n\rangle \perp |1\rangle$$

$$\Rightarrow E_2 = \langle \psi_n | V | 1 \rangle$$

$$= \sum_{p \neq n} \frac{\langle \psi_p | V | \psi_n \rangle \langle \psi_n | V | \psi_p \rangle}{E_n^0 - E_p^0}$$

$$= \sum_{p \neq n} \frac{|\langle \psi_p | V | \psi_n \rangle|^2}{E_n^0 - E_p^0}$$

Resumiendo las contribuciones a la energía:

$$E_n(\lambda) \approx \underbrace{E_n^0}_{\mathcal{E}_0} + \underbrace{\lambda \langle \psi_n | V | \psi_n \rangle}_{\mathcal{E}_1} + \underbrace{\lambda^2 \sum_{p \neq n} \frac{|\langle \psi_p | V | \psi_n \rangle|^2}{E_n^0 - E_p^0}}_{\mathcal{E}_2}$$

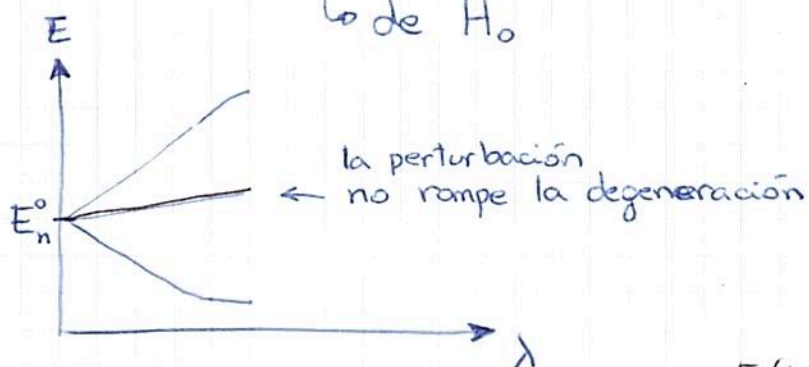
Y para el estado a primer orden:

$$|\psi_n(\lambda)\rangle \approx \underbrace{|\psi_n\rangle}_{|0\rangle} + \underbrace{\lambda \sum_{p \neq n} \frac{\langle \psi_p | V | \psi_n \rangle}{E_n^0 - E_p^0} |\psi_p\rangle}_{|1\rangle}$$

Perturbación de un nivel degenerado

Nivel E_n^0 , degeneración g_n . $(H_0 |\varphi_n^i\rangle = E_n^0 |\varphi_n^i\rangle)$

Auto subespacio asociado E_n^0 de H_0



$$E(\lambda) \approx \varepsilon_0 + \lambda \varepsilon_1$$

Buscamos correcciones a primer orden en λ .

$$(H_0 - \varepsilon_0) |1\rangle + (V - \varepsilon_1) |0\rangle = 0$$

Proyectamos sobre $|\varphi_n^i\rangle$ $(H_0 |\varphi_n^i\rangle = E_n^0 |\varphi_n^i\rangle)$

$$\langle \varphi_n^i | H_0 - \varepsilon_0 |1\rangle + \langle \varphi_n^i | V - \varepsilon_1 |0\rangle = 0$$

$$\langle \varphi_n^i | \varepsilon_0 |1\rangle + \langle \varphi_n^i | V |0\rangle - \varepsilon_1 \langle \varphi_n^i |0\rangle = 0$$

Insertar: $\sum_{m,j} |\varphi_m^j\rangle \langle \varphi_m^j| = \mathbb{1}$

$$\sum_{m,j} \langle \varphi_n^i | \varphi_m^j \rangle \langle \varphi_m^j |0\rangle = \varepsilon_1 \langle \varphi_n^i |0\rangle$$

$$i, j = 1, \dots, g_n$$

$$\langle \varphi_n^i | V \left(\sum_{m,j} |\varphi_m^j\rangle \langle \varphi_m^j| \right) |0\rangle =$$

$$\sum_{m,j} \langle \varphi_n^i | V | \varphi_m^j \rangle \langle \varphi_m^j |0\rangle =$$

Como $\{|0\rangle\} \in E_n$, será $\langle \varphi_m^j |0\rangle = \delta_{mj}$

$$\Rightarrow \sum_{j=1}^{g_n} \langle \varphi_n^i | v | \varphi_n^j \rangle \langle \varphi_n^j | 0 \rangle = \epsilon_1 \langle \varphi_n^i | 0 \rangle$$

Tomemos la matriz $\langle \varphi_n^i | v | \varphi_n^j \rangle$.

Dimensión: $g_n \times g_n$

$$V_n = \begin{pmatrix} \langle \varphi_n^1 | v | \varphi_n^1 \rangle & \langle \varphi_n^1 | v | \varphi_n^2 \rangle & \dots & \langle \varphi_n^1 | v | \varphi_n^{g_n} \rangle \\ \langle \varphi_n^2 | v | \varphi_n^1 \rangle & \dots & & \\ \vdots & & & \\ \langle \varphi_n^{g_n} | v | \varphi_n^1 \rangle & \dots & & \langle \varphi_n^{g_n} | v | \varphi_n^{g_n} \rangle \end{pmatrix}$$

Tenemos un problema de autovalores de dim $g_n \times g_n$

que nos dará $\left\{ \begin{array}{l} \text{autovalores: } \epsilon_1^k \text{ a } 1^{\text{er}} \text{ orden en } \lambda \quad k=1, \dots, g_n \\ \text{autobestados: } |0^k\rangle \text{ a } 0^{\text{th}} \text{ " en } \lambda \quad k=1, \dots, g_n \end{array} \right.$

Puede ocurrir que alguna ϵ_1^k sea degenerada,

o sea, no necesariamente hay g_n valores distintos.

Entonces, a primer orden:

$$E_{njk}(\lambda) = E_n^0 + \lambda \epsilon_1^k \quad k=1, \dots, f_n \leq g_n$$

Si $f_n = g_n$, es porque se rompe completamente

la degeneración a primer orden.

Estructura fina ~~del átomo de hidrógeno~~ e hiperfina del

Átomo de hidrógeno: átomo de hidrógeno

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(R) \Rightarrow H = H_0 + W$$

$$V(R) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} = -\frac{e^2}{R}$$

TODAVIA FALTAN

~~los términos~~ términos relativistas y la interacción dipolar magnética entre el espín del electrón y el espín del protón.

W $\left\{ \begin{array}{l} \text{Estructura fina: efectos relativistas} \\ \text{Estructura hiperfina: interacción } \vec{S}_e, \vec{S}_{\text{protón}} \end{array} \right.$

Velocidad ^(del e⁻) en primera órbita (n=1):

$$\frac{v}{c} = \frac{e^2}{hc} = \frac{1}{137} = \alpha \ll 1 \quad (\text{débilmente relativista})$$

Electrón relativista \rightarrow ecuación de Dirac

\rightarrow límite $\frac{v}{c} \ll 1$:

$$H = mc^2 + \underbrace{\frac{p^2}{2m} + V(R)}_{H_0} + \underbrace{\frac{p^4}{8m^3c^2}}_{W_{mr}} + \underbrace{\frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{R} \frac{dV}{dR} \vec{L} \cdot \vec{S}}_{W_{so}} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \Delta V(R)}_{W_D}$$

\downarrow
Variación relativista de la masa

Se puede ver que:

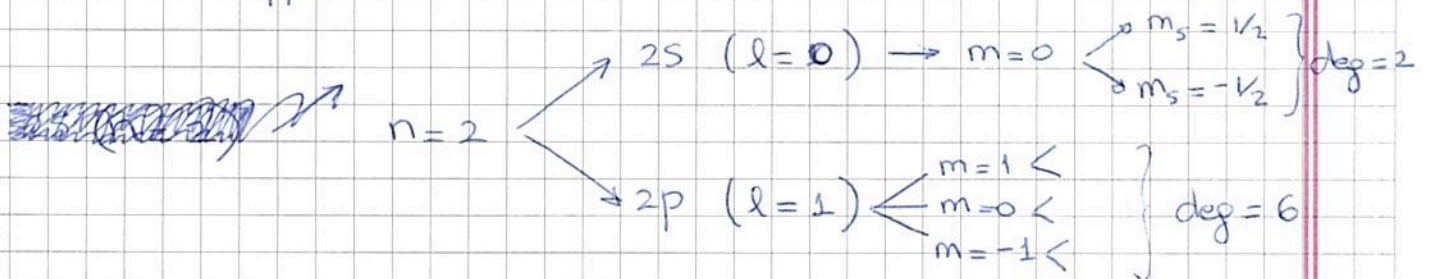
$$\frac{W_{mv}}{H_0} \approx \alpha^2 \approx \left(\frac{1}{137}\right)^2 \approx \frac{W_{so}}{H_0} \approx \frac{W_D}{H_0}$$

Los tres términos tienen igual orden de magnitud.

Interacción hiperfina $W_{hf} \approx \frac{W_D}{2000}$

Estructura fina del nivel $n=2$

$$E_n = -\frac{R_y}{n^2}$$



$$E_2 = -\frac{R_y}{4} = -\frac{1}{8} mc^2 \alpha^2$$

Tenemos una energía con $\text{deg} = 8$. TPIT degenerada indica q debemos diagonalizar matriz de 8×8 .

$$W_f = W_{mv} + W_{so} + W_D$$

• $[L^2, W_f] = 0$ porque

$$\begin{aligned} [L^2, \vec{L}] &= 0 \\ [L^2, R] &= 0 \\ [L^2, P^2] &= 0 \\ [L^2, \vec{S}] &= 0 \end{aligned}$$

Como: $[L^2, W_f] = 0$

$$\left\{ \begin{array}{l} L^2 |2s\rangle = 0 \cdot |2s\rangle \\ L^2 |2p\rangle = 2\hbar^2 |2p\rangle \end{array} \right\} \Rightarrow \langle 2s | W_f | 2p \rangle = 0$$

$$(W_f)_{n=2} = \begin{array}{c} \begin{array}{cc} 2s & 2p \\ \hline 2s & \begin{array}{c} 2 \times 2 \\ 0 \end{array} \\ \hline 2p & \begin{array}{c} 0 \\ 6 \times 6 \end{array} \end{array} \end{array}$$

Subcapa 2s : $\{ |n=2, l=0, m_l=0, m_s = \pm \frac{1}{2}\rangle \}$

W_{mv} y W_D no dependen de $\vec{s} \Rightarrow (W_{mv})_{2s} \sim \mathbb{1}$
 $(W_D)_{2s} \sim \mathbb{1}$

$$\langle W_{mv} \rangle_{2s} = -\frac{13}{128} mc^2 \alpha^4$$

$$\langle W_D \rangle_{2s} = \frac{1}{16} mc^2 \alpha^4$$

y $\langle W_{so} \rangle_{2s} = 0$ porque $l=0$

Conclusión: shift de E_2 : $-\frac{5}{128} mc^2 \alpha^4$

16/10/2015

Subcapa 2p : $\{ |n=2, l=1, m_l, m_s \rangle \}$

$$[W_{mv}, \vec{L}] = [W_D, \vec{L}] = 0$$

$$[W_{mv}, \vec{s}] = [W_D, \vec{s}] = 0$$

y $\langle W_{mv} \rangle_{2p} = -\frac{7}{384} mc^2 \alpha^4$

$\langle W_D \rangle_{2p} = 0$ (porque $W_D \sim \delta(R)$
y $\psi_{2p}(R=0) = 0$)

P^2 depende de \vec{L} a través de L^2

$$\langle W_{mv} \rangle_{2p} = \langle W_{mv} \rangle_{2p} \mathbb{1}_{2p}$$

$$(W_D)_{2p} = \langle W_D \rangle_{2p} \mathbb{1}_{2p}$$

Término W_{SO}

$$W_{SO} = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{R} \frac{dV}{dR} \vec{L} \cdot \vec{S} = \xi(R) \vec{L} \cdot \vec{S}$$

$$\xi(R) = \frac{e^2}{2m^2c^2} \frac{1}{R^3}$$

Estados: $|n=2, l=1, s=\frac{1}{2}, m_l, m_s\rangle$

$$\langle n, l, s, m_l', m_s' | W_{SO} | n, l, s, m_l, m_s \rangle =$$

$$= \int_0^3 dr \langle n, l, m_l' | r, s' \rangle \langle r, s' | \xi(R) \vec{L} \cdot \vec{S} | n, l, m_l, m_s \rangle$$

$$= \int_0^3 dr r^2 \xi(R) |R_{nl}(r)|^2 \int_0^3 L <$$

$$= \langle n, l, m_l' | \otimes \langle s, m_s' | \xi(R) \vec{L} \cdot \vec{S} | n, l, m_l \rangle \otimes | s, m_s \rangle$$

$$= \langle n, l, m_l' | \xi(R) \vec{L} | n, l, m_l \rangle \cdot \langle s, m_s' | \vec{S} | s, m_s \rangle$$

$$= \int dr \langle n, l, m_l' | \xi(R) \vec{L} | n, l, m_l \rangle \cdot \langle s, m_s' | \vec{S} | s, m_s \rangle$$

$$\cdot \langle s, m_s' | \vec{S} | s, m_s \rangle$$

$$= \int dr \psi_{nlm_l'}^*(\vec{r}) \xi(R) \vec{L} \psi_{nlm_l}(\vec{r}) \langle |S| \rangle$$

$$= \int dr r^2 \xi(r) |R_{nl}(r)|^2 \int d(\cos\theta) d\phi Y_l^{m_l'} \vec{L} Y_l^m \cdot \langle \cdot \rangle$$

$$= \sum_{m_l} \langle l, m_l' | \vec{L} | l, m \rangle \cdot \langle s, m_s' | \vec{S} | s, m_s \rangle =$$

$$= \sum_{2p} \langle l m_l s m_s | \vec{L} \cdot \vec{S} | l m_l s m_s \rangle$$

Se obtiene $\sum_{2p} = \frac{1}{48 \hbar^2} mc^2 \alpha^4$

Estados $|l m_l s m_s\rangle$ son autoestados de $\{L^2, L_z, S^2, S_z\}$

Introducimos $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

Base $\{ |l=1, s=\frac{1}{2}, \vec{J}, m_j \rangle \}$ de $\{L^2, S^2, J^2, J_z\}$

$$j = l + \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2} \Rightarrow j \begin{cases} \nearrow \frac{3}{2} \\ \searrow \frac{1}{2} \end{cases}$$

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

$$\Rightarrow \sum_{2p} \vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} \sum_{2p} (J^2 - L^2 - S^2)$$

Por la forma part. de la interacción W_{so} , $|l, s, j, m_j\rangle$ son autoestados de W_{so} .

Entonces:

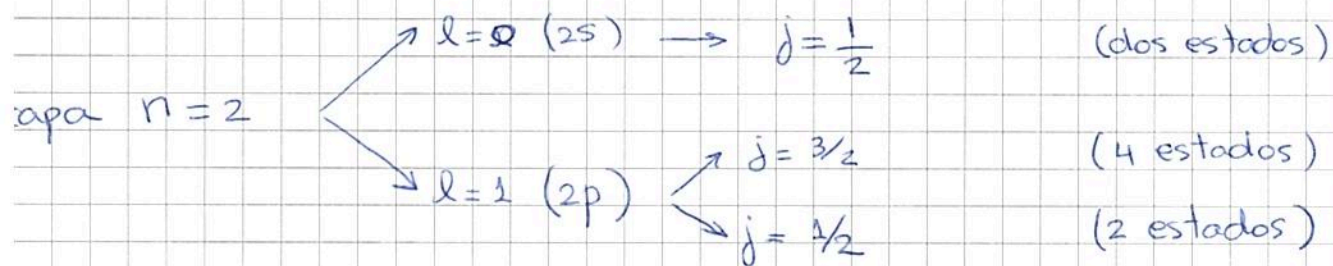
$$\sum_{2p} \vec{L} \cdot \vec{S} |l=1, s=\frac{1}{2}, j, m_j\rangle =$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{2p} \hbar^2 \left(j(j+1) - 2 - \frac{3}{4} \right) |l=1, s=\frac{1}{2}, j, m_j\rangle$$

$$E_{2p}^{(1)}(so) \begin{cases} j = \frac{1}{2} \Rightarrow - \sum_{2p} \hbar^2 = -\frac{1}{48} mc^2 \alpha^4 \quad \text{deg} = 2 \\ j = \frac{3}{2} \Rightarrow + \frac{1}{2} \sum_{2p} \hbar^2 = \frac{1}{96} mc^2 \alpha^4 \quad \text{deg} = 4 \end{cases}$$

Degeneración $(2j+1)$ de los \square estados con j , debido a invariancia rotacional de W_f

Juntamos las distintas contribuciones



Notación: $2S_{1/2}$, $2P_{1/2}$, $2P_{3/2}$

Nivel $2S_{1/2}$:

$$E_{2S_{1/2}} = \underbrace{-\frac{mc^2\alpha^2}{8}}_{E_2^{(0)}} - \underbrace{\frac{5}{128} mc^2\alpha^4}_{W_{mv} + W_D}$$

Nivel $2P_{1/2}$

$$E_{2P_{1/2}} = E_2^{(0)} - \underbrace{\frac{7}{384} mc^2\alpha^4}_{W_{mv}} - \underbrace{\frac{1}{48} mc^2\alpha^4}_{W_{so}} =$$

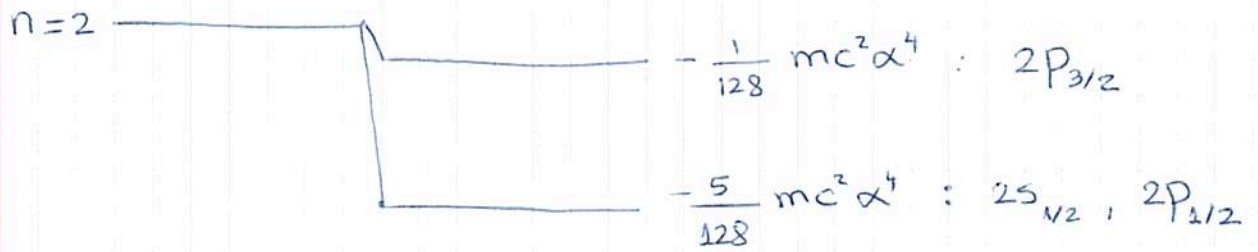
$$= E_2^{(0)} - \frac{5}{128} mc^2\alpha^4 \quad \text{degeneración accidental con } E_{2S_{1/2}}$$

Nivel $2P_{3/2}$

$$E_{2P_{3/2}} = E_2^{(0)} + \left(\underbrace{-\frac{7}{384}}_{W_{mv}} + \underbrace{\frac{1}{96}}_{W_{so}} \right) mc^2\alpha^4$$

$$= E_2^{(0)} - \frac{1}{128} mc^2\alpha^4$$

Estructura fina total:



Sólo W_{so}

