

“It is an old story in physics that higher resolving power leads to new effects. We remember that the magnetic moment of the nucleus was itself discovered through the hyperfine structure of lines in the visible spectrum.” - E. Purcell.

## Perturbaciones independientes del tiempo

1 La matriz hamiltoniana de cierto sistema de dos niveles puede escribirse como

$$H = \begin{pmatrix} E_1^0 & \lambda\Delta \\ \lambda\Delta & E_2^0 \end{pmatrix}.$$

Claramente los autovectores de la energía del problema no perturbado ( $\lambda = 0$ ) son

$$\phi_1^{(0)} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \phi_2^{(0)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

- Resuelva este problema exactamente, encuentre los autovectores y autovalores de la energía.
- Asumiendo que  $\lambda|\Delta| \ll |E_1^0 - E_2^0|$ , resuelva el mismo problema usando la teoría de perturbaciones. Halle la corrección de primer orden en los autovectores y de segundo orden en los niveles de energía. Compare los resultados con los obtenidos en (a).
- Suponga ahora que los niveles de energía no perturbados están casi degenerados ( $|E_1^0 - E_2^0| \ll \lambda|\Delta|$ ). Muestre que los resultados obtenidos en (a) se parecen mucho a los que obtendría al aplicar la teoría de perturbaciones para el caso degenerado ( $E_1^0 = E_2^0$ ).

2 **Hopping en la molécula de Amoníaco**

Considere la molécula de amoníaco  $\text{NH}_3$ , donde un electrón puede saltar de un átomo a otro de la molécula. Si el electrón está localizado en el átomo de nitrógeno (correspondiente al estado  $|1\rangle$ ) tiene una energía  $E_1$ , mientras que si está localizado en cada átomo de hidrógeno (estados  $|i\rangle$  con  $i = 2, 3, 4$ ) tiene una energía  $E_2$ . Consideremos ahora el efecto de *hopping* entre átomos, dado por una perturbación  $W$  tal que

$$\begin{aligned} W|1\rangle &= a(|2\rangle + |4\rangle) \\ W|2\rangle &= a(|1\rangle + 2|2\rangle - |3\rangle - |4\rangle) \\ W|3\rangle &= a(-|2\rangle + 2|3\rangle - |4\rangle) \\ W|4\rangle &= a(|1\rangle - |2\rangle - |3\rangle + 2|4\rangle). \end{aligned}$$

El hamiltoniano total es entonces  $H = H_0 + W$ .

- Hallar la matriz de  $H$  en la base de localización  $|j\rangle$ .
- Considerando  $|a| \ll E_{1,2}$ , hallar como se corrigen los niveles de energía hasta segundo orden, y los autoestados hasta primer orden de teoría de perturbaciones.

3 Un pozo cuántico es un pozo de potencial que confina a partículas a moverse en dos dimensiones. Tales pozos pueden construirse con muticapas de semiconductores. El confinamiento en las dos direcciones restantes puede diseñarse con bastante libertad para conseguir distintas estructuras de niveles energéticos. Este tipo de técnicas se utiliza para hacer LEDs y diodos láser de distintos colores. Consideremos el caso que el potencial en las dos direcciones restantes es de la forma

$$V = \begin{cases} 0 & \text{para } 0 \leq x \leq L, 0 \leq y \leq L \\ \infty & \text{en otro caso.} \end{cases}$$

Calcule las autofunciones de la energía para el estado fundamental y el primer excitado. Si agregamos una perturbación independiente del tiempo de la forma

$$V_1 = \begin{cases} \lambda xy & \text{para } 0 \leq x \leq L, 0 \leq y \leq L \\ 0 & \text{en otro caso,} \end{cases}$$

calcule las autofunciones de la energía a orden cero, y los desplazamientos de energía a primer orden para el estado fundamental y el primer excitado.

4 Considere un oscilador armónico isótropo en dos dimensiones. El hamiltoniano está dado por

$$H_0 = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}(x^2 + y^2).$$

- ¿Cuáles son las energías de los tres estados de menor energía? ¿Hay degeneración?
- Ahora se aplica la perturbación  $V = \delta m\omega^2 xy$ , donde  $\delta$  es un número real adimensional mucho menor que uno. Encuentre el autoestado de energía a cero orden y la correspondiente autoenergía a primer orden [es decir, la energía no perturbada de (a) más el corrimiento de energía a primer orden] para cada uno de los tres estados de menor energía.
- Resuelva exactamente  $H_0 + V$ . Compare con los resultados perturbativos hallados en (b). Puede usar que

$$\langle n' | x | n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left( \sqrt{n+1} \delta_{n',n+1} + \sqrt{n} \delta_{n',n-1} \right).$$

5 Considere un oscilador armónico tridimensional  $V(r) = m\omega^2 r^2/2$ , colocado en un campo magnético uniforme  $\mathbf{B} = B\hat{z}$ . Defina  $\omega_L = -qB/(2m)$  y elija el gauge  $\mathbf{A} = -\mathbf{r} \times \mathbf{B}/2$ .

- Muestre que al hamiltoniano se le suma un operador lineal en  $\omega_L$  (término paramagnético) y uno cuadrático en  $\omega_L$  (término diamagnético). Halle los nuevos niveles de energía y su degeneración.
- Muestre que para campos pequeños ( $\omega_L \ll \omega$ ), el efecto del término diamagnético es despreciable respecto del paramagnético.
- Considere el primer nivel excitado del oscilador, o sea aquel cuya energía tiende a  $5\hbar\omega/2$  cuando  $\omega_L \rightarrow 0$ . Estudie a primer orden en  $\omega_L/\omega$  como se desdobra por la presencia de  $\mathbf{B}$  (**efecto Zeeman**). Repita el cálculo para el segundo nivel excitado.
- Evalúe el efecto diamagnético para el estado fundamental, es decir, como varía su energía con  $\omega_L$ . En presencia del campo  $\mathbf{B}$ , ¿sigue siendo autoestado de  $L^2$ ? ¿Y de  $L_z$ ? Muestre que el efecto de  $\mathbf{B}$  consiste en comprimir la función de onda en  $\hat{z}$  en un cociente  $1 + (\omega_L/\omega)^2$  y en inducir una corriente.

## Átomo de Hidrógeno

6 **Átomo de Hidrógeno**

Considerar el hamiltoniano del electrón del átomo de Hidrógeno dado por  $H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r}$ , donde  $m = 0,91 \times 10^{-30}$  Kg es la masa del electrón y  $e = q/\sqrt{4\pi\epsilon_0}$ , con  $q = 1,6 \times 10^{-19}$  C la carga del electrón. No tener en cuenta que el electrón tiene espín.

- Escribir la ecuación para las autofunciones y autovalores de  $H_0$ . Proponer autoestados de la forma  $\phi_{k,l,m}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} u_{k,l}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$  y demostrar que  $u_{k,l}$  satisface la siguiente ecuación diferencial

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} - \frac{e^2}{r} \right] u_{k,l}(r) = E_{k,l} u_{k,l}(r).$$

- (b) La ecuación diferencial anterior se puede resolver junto con la condición  $u_{k,l}(0) = 0$ <sup>1</sup>. Al resolverla, se obtiene  $E_{k,l} = -\frac{E_I}{(k+l)^2}$ , con  $E_I = \frac{me^4}{2\hbar^2}$  y  $k = 1, 2, 3, \dots$  entero positivo. Los niveles de energía del átomo de Hidrógeno quedan entonces determinados por la suma  $n \doteq k + l$ ; es usual hacer referencia a las autofunciones correspondientes por su valor de  $n$  (en lugar de  $k$ ),  $l$  y  $m$ . Demostrar que la degeneración del nivel de energía  $E_{nlm} = -\frac{E_I}{n^2}$  es  $n^2$ . Se dice que los autoestados con el mismo valor de energía (o, lo que es equivalente, con el mismo valor de  $n$ ) forman una *capa* que se identifica por el número  $n$ .
- (c) Calcular la energía del nivel fundamental (respuesta:  $-13,6$  eV).
- (d) Es común utilizar la denominada notación espectroscópica para hacer referencia a subconjuntos o *subcapas* de una dada capa. Dicha notación consiste en dar el valor de  $n$  de la capa, seguido de una letra que identifica el valor de  $l$ :

$$l = 0 \longleftrightarrow s$$

$$l = 1 \longleftrightarrow p$$

$$l = 2 \longleftrightarrow d$$

$$l = 3 \longleftrightarrow f$$

$$l = 4 \longleftrightarrow g$$

Así, por ejemplo, para hacer referencia al estado fundamental ( $n = 1, l = 0, m = 0$ ), nos referimos a la subcapa  $1s$ . La subcapa  $2s$  contiene un sólo estado, el dado por  $n = 2, l = 0$  y  $m = 0$ . La subcapa  $2p$  contiene tres estados, que tienen  $n = 2, l = 1$  y se diferencian entre sí por el valor de  $m$  (que puede ser 1, 0 o  $-1$ ). ¿Cuántos estados hay en la subcapa  $3p$ ? ¿Y en la  $3d$ ? ¿Cuál es la energía de estas dos subcapas? ¿Puede hablarse de la subcapa  $3f$ ?

*La considerable precisión de los experimentos de espectroscopía hace posible observar efectos que no pueden ser explicados sólo en términos del hamiltoniano  $H_0$ . Se incorporan entonces correcciones al hamiltoniano del átomo de Hidrógeno que se pueden tratar como perturbaciones, debido a que los efectos que producen en los niveles de energía son de varios órdenes de magnitud menores que las energías dadas por  $H_0$ .*

### 7 Estructura fina del átomo de Hidrógeno

La estructura fina se genera teniendo en cuenta correcciones relativistas al hamiltoniano del átomo de Hidrógeno. La estructura del hamiltoniano en este caso es de la forma

$$H = mc^2 + H_0 + W_{mv} + W_{SO} + W_D,$$

donde:

- $mc^2$  es la energía en reposo del electrón (una constante que no nos interesará).
- $H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r}$  el hamiltoniano no relativista que estudiamos en el ejercicio anterior.
- $W_{mv} = -\frac{p^4}{8m^3c^2}$  un término que corrige la energía cinética teniendo en cuenta la variación de la masa del electrón con la velocidad.

<sup>1</sup>Para entender esta condición de regularidad, ver por ejemplo la discusión anterior a la ecuación (A-30) del capítulo VII del libro de Cohen-Tannoudji. La resolución de la ecuación diferencial se puede encontrar en la sección C-3b del capítulo VII del mismo libro.

- $W_{SO} = \frac{e^2}{m^2 c^2} \frac{\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}}{r^3}$  tiene en cuenta la interacción que surge entre el campo magnético generado por el electrón y su propio espín. Como el campo magnético generado por el electrón está asociado a su velocidad, y por ende a su momento angular orbital, este término se conoce como acoplamiento espín-órbita.
- $W_D = \frac{\pi e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \delta(\mathbf{r})$  es el término de interacción de Darwin, que corrige el potencial del núcleo al promediar la interacción electrostática núcleo-electrón en las oscilaciones rápidas del electrón. Este término afecta sólo a los orbitales  $s$ , lo que se manifiesta en la presencia de  $\delta^3(\mathbf{r})$ .

$W_{mv}$ ,  $W_{SO}$  y  $W_D$  se conocen como los *términos de estructura fina*.

- (a) Demostrar que las correcciones a la energía de los términos de estructura fina es aproximadamente  $10^4$  veces más pequeña que la dada por el término  $H_0$ .
- (b) ¿Qué efecto tienen los términos de estructura fina sobre el nivel  $n = 1$ ?
- (c) Estudiar la estructura fina del nivel  $n = 2$  (en particular, ver cómo se rompe la degeneración del nivel). Pueden seguir por ejemplo la sección XII-C, p. 1219, del tomo 2 del libro de Cohen-Tannoudji.

### 8 \* Estructura Hiperfina del átomo de Hidrógeno

En el ejercicio anterior, vimos que los términos de estructura fina no rompen la degeneración de la capa  $1s$  (que tiene dos estados con los mismos números cuánticos  $n$ ,  $l$ ,  $m$ , pero distinto espín). Sin embargo, experimentalmente se encuentra un desdoblamiento de dicho nivel, es decir, los autoestados del nivel  $1s$  pasan a tener distinta energía<sup>2</sup>. Para entender esta separación, se introducen correcciones (de órdenes de magnitud aún menores a las de estructura fina) que se denominan *términos de estructura hiperfina* y surgen de considerar que el protón del átomo de Hidrógeno también tiene espín  $1/2$  y por ende tiene asociado un momento magnético que interactúa con el espín y el momento angular orbital del electrón. Mostrar que estos términos rompen la degeneración del nivel  $1s$  (puede simplemente leer la sección XII-D, p. 1227, del tomo 2 del libro de Cohen-Tannoudji).

### 9 Efecto Stark en el átomo de Hidrógeno

Considere un átomo de Hidrógeno en presencia de un campo eléctrico estático constante  $\mathbf{E}_0$ . Suponer que el campo eléctrico es suficientemente intenso como para despreciar los términos de estructura fina, pero pequeño respecto a  $E_I$  (para poder tratarlo como una perturbación).

- (a) Mostrar que la energía del estado fundamental disminuye en forma cuadrática con  $|\mathbf{E}_0|$ .
- (b) Encontrar una expresión para el estado fundamental perturbado. Obtener el valor medio del momento dipolar eléctrico en este estado y mostrar que el campo eléctrico produce un momento dipolar inducido, proporcional al campo.
- (c) Analizar las correcciones perturbativas a las subcapas  $2s$  y  $2p$ : en particular, estudiar si a orden más bajo (en este caso, a primer orden en energías, y autoestados a orden cero) hay degeneraciones removidas por el campo eléctrico, y cómo es su dependencia con  $|\mathbf{E}_0|$ .

<sup>2</sup>La separación entre estas energías es una de las cantidades físicas que se ha determinado con el mayor número de cifras significativas.

**Método variacional**

- 10 Estime la energía del nivel fundamental del oscilador armónico unidimensional usando

$$\langle x | \tilde{0} \rangle = e^{-\beta|x|},$$

como función de prueba de parámetro variable  $\beta$ .

- 11 Estimar la energía del estado fundamental del átomo de Hidrógeno (no relativista) usando el método variacional para distintas funciones de prueba esféricamente simétricas (por ejemplo:  $\phi_\alpha(\mathbf{r}) = C/(r^2 + \alpha^2)$  y  $\phi_\alpha(\mathbf{r}) = Ce^{-r/\alpha}$ ). Comparar estos resultados con el valor exacto.

**Perturbaciones dependientes del tiempo**

- 12 Considere el oscilador armónico unidimensional de frecuencia  $\omega_0$ , que a  $t < 0$  está en el estado fundamental. A  $t = 0$  se enciende una perturbación

$$V(t) = F_0 x \cos \omega t,$$

donde  $F_0$  es una constante. Obtenga una expresión para el valor de expectación  $\langle x \rangle$  como función del tiempo usando la teoría de perturbaciones al orden mas bajo no nulo. ¿Es válido este procedimiento para  $\omega \approx \omega_0$ ?

- 13 Un oscilador armónico unidimensional está en el estado fundamental para  $t < 0$ . A tiempos positivos se lo somete a una fuerza dependiente del tiempo pero espacialmente uniforme en la dirección  $x$  dada por

$$F(t) = F_0 e^{-t/\tau}.$$

Usando la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo, obtenga la probabilidad de encontrar el oscilador en el primer estado excitado a primer orden. Muestre que en el límite  $t \rightarrow \infty$ , la expresión es independiente del tiempo. ¿Es esto razonable o sorprendente?

- 14 El hamiltoniano de un sistema de dos niveles

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_1^0 & 0 \\ 0 & E_2^0 \end{pmatrix}$$

es perturbado por el potencial

$$V(t) = \begin{pmatrix} 0 & \lambda \cos \omega t \\ \lambda \cos \omega t & 0 \end{pmatrix},$$

donde  $\lambda$  es real.

- (a) A  $t = 0$  el sistema está en el estado

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Usando la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo y asumiendo que  $E_1^0 - E_2^0$  no es cercano a  $\pm \hbar \omega$ , derive una expresión para la probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

para tiempos positivos.

(b) ¿Por qué este procedimiento no es válido cuando  $E_1^0 - E_2^0 \approx \pm \hbar\omega$ ?

- 15 Considere un sistema compuesto por dos objetos de espín 1/2. Para  $t < 0$  el hamiltoniano no depende del espín y puede igualarse a cero corriendo la escala de energía. Para  $t > 0$  el hamiltoniano está dado por

$$H = \left( \frac{4\Delta}{\hbar^2} \right) \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 .$$

Suponga que el sistema está en el estado  $|+-\rangle$  para  $t < 0$ . Encuentre la probabilidad de que a un tiempo  $t$  el sistema se halle en cada uno de los estados  $|++\rangle$ ,  $|+-\rangle$ ,  $|-\rangle$ , y  $|--\rangle$ ,

- (a) resolviendo el problema exactamente,  
(b) suponiendo que vale la teoría de perturbaciones a primer orden, siendo  $H$  la perturbación que se enciende a  $t = 0$ .

¿Bajo qué condiciones (b) da resultados correctos?

- 16 Considere un sistema de dos niveles con  $E_1 < E_2$  y un potencial dependiente del tiempo que conecta los dos niveles

$$V_{11} = V_{22} = 0, \quad V_{12} = V_{21}^* = \gamma e^{i\omega t},$$

donde  $\gamma$  es real. A  $t = 0$  se sabe que solo el nivel mas bajo está poblado, es decir que  $c_1(0) = 1$ , y  $c_2(0) = 0$ .

- (a) Encuentre  $|c_1(t)|^2$  y  $|c_2(t)|^2$  para  $t > 0$  en forma exacta resolviendo la ecuación diferencial

$$i\hbar \frac{dc_k}{dt} = \sum_{n=1}^2 V_{kn}(t) e^{i\omega_{kn}t} c_n, \quad k = 1, 2 .$$

- (b) Resuelva el mismo problema usando la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo al orden mas bajo no nulo. Compare con el resultado hallado en (a) para pequeños valores de  $\gamma$ . Trate por separado los siguientes casos: (i)  $\omega$  muy diferente de  $\omega_{12}$ , y (ii)  $\omega \approx \omega_{12}$ .

- 17 Decidir si cada una de las siguientes afirmaciones es verdadera o falsa. Justificar.

- (a) Los estados vibracionales de cierta molécula diatómica dipolar pueden ser descriptos adecuadamente por un potencial armónico unidimensional de frecuencia  $\omega$ . Si se enciende un campo eléctrico constante pequeño  $E_0$ , la energía del estado fundamental aumentará en forma cuadrática con  $E_0$ .  
(b) El término de interacción de Darwin  $W_D$  remueve la degeneración del nivel  $2p$  del átomo de Hidrógeno  $H_0$ .  
(c) Un oscilador armónico unidimensional se encuentra en el estado fundamental para  $t < 0$ . A tiempos positivos se lo somete a una fuerza perturbativa  $F(t) = F_0 e^{-t/\tau}$  en la dirección  $x$ . Después de un tiempo, será posible encontrar al sistema en el segundo estado excitado del oscilador armónico no perturbado.