

Práctica 7

Los ejercicios marcados con asterisco (*) son opcionales.

7.1 Efecto espín-órbita	1
7.2 Otras correcciones relativistas	3

7.1 Efecto espín-órbita

79. Seguir los siguientes pasos para hallar el potencial semiclásico correspondiente a la interacción espín-órbita en el caso de un átomo hidrogenoide.

Considerar al átomo como compuesto de dos partículas: el electrón y el núcleo. En el sistema de referencia del núcleo en reposo, el electrón observa un campo eléctrico coulombiano de la forma

$$\mathcal{E} = \frac{\hbar c Z \alpha \mathbf{r}}{e r^2 r},$$

donde se ha definido la *constante de estructura fina* $\alpha = e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c \approx 1/137$. Al pasar al sistema de referencia en que el electrón está en reposo (se ignorará por ahora que dicho sistema de referencia no es inercial), resulta que éste no observa más un campo eléctrico debido al núcleo, sino que observa un campo magnético que en el límite no relativista está dado por

$$\mathbf{B} \approx -\frac{\mathbf{p} \times \mathcal{E}}{mc^2}.$$

- a. Promoviendo el momento lineal a ser un operador cuántico (es decir, reemplazando $\mathbf{p} \rightarrow \hat{\mathbf{p}}$), probar que el campo magnético que experimenta el electrón debido al núcleo es entonces

$$\hat{\mathbf{B}} = \frac{\hbar Z \alpha \hat{\mathbf{L}}}{e m c r^3}.$$

Luego, la energía potencial de interacción entre este campo magnético (debido al núcleo) y el electrón resulta ser $\hat{V}_{\text{LS}}^{\text{iner}} = -\boldsymbol{\mu}_S \cdot \hat{\mathbf{B}}$, donde $\boldsymbol{\mu}_S = -g_s \mu_B \mathbf{S}/\hbar$ es el momento magnético de espín del electrón, con $g_s \approx 2$. Aquí $\mu_B = e\hbar/2m \approx 9.274 \times 10^{-24} \text{ J/T}$ es una constante denominada *magnetón de Bohr*.

b. Probar que, según la expresión anterior, se tiene

$$\hat{V}_{\text{LS}}^{\text{iner}} = \frac{2\mu_B Z \alpha}{e m c r^3} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} .$$

La expresión anterior es válida si se considera al sistema de referencia del electrón como un sistema inercial. No obstante, dicho sistema no es inercial pues experimenta clásicamente una aceleración centrípeta de rotación en torno al núcleo. Al considerar este hecho, resulta que debe corregirse la energía de interacción agregando un término de precesión relacionado con la llamada *precesión de Thomas*. De esta forma, resulta que debe escribirse $\hat{V}_{\text{LS}} = \hat{V}_{\text{LS}}^{\text{iner}} + \hat{V}_{\text{LS}}^{\text{prec}}$, donde puede probarse que $\hat{V}_{\text{LS}}^{\text{prec}} = -\frac{1}{2}\hat{V}_{\text{LS}}^{\text{iner}}$. Resulta así

$$\hat{V}_{\text{LS}} = \frac{\mu_B Z \alpha}{e m c r^3} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} .$$

c. Definiendo la cantidad

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{mZe^2} = \frac{1}{Z\alpha} \frac{\hbar}{mc}$$

probar

$$\hat{V}_{\text{LS}} = (Z\alpha)^4 mc^2 \left(\frac{a}{r}\right)^3 \frac{\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}}{\hbar^2} . \quad (10)$$

80. Seguir los siguientes pasos para determinar las correcciones a los niveles de energía de los átomos hidrogenoides por efecto espín-órbita a primer orden en teoría de perturbaciones.

Considerar el hamiltoniano $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{\text{LS}}$, donde \hat{H}_0 es el hamiltoniano de un átomo hidrogenoide con número atómico Z , y \hat{V}_{LS} es la energía de interacción espín-órbita (10). Considerar la base de autoestados del átomo hidrogenoide $\{|n, j, l\rangle\}$, que son autoestados simultáneos de todos los siguientes operadores:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0|n, j, l\rangle &= E_n|n, j, l\rangle , & \hat{J}^2|n, j, l\rangle &= \hbar^2 j(j+1)|n, j, l\rangle , \\ \hat{L}^2|n, j, l\rangle &= \hbar^2 l(l+1)|n, j, l\rangle , & \hat{S}^2|n, j, l\rangle &= \frac{3}{4}\hbar^2|n, j, l\rangle . \end{aligned}$$

En estas expresiones, $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ es el momento angular total (de modo que, mientras sea $l \neq 0$, el autovalor j sólo puede tomar dos posibles valores: $j = l \pm 1/2$) y

$$E_n = -mc^2 \frac{(Z\alpha)^2}{2n^2}$$

son las energías del átomo hidrogenoide obtenidas en el inciso 64.e. De acuerdo a la teoría de perturbaciones a primer orden, las energías de este problema podrán en

general depender de j y l , y estarán dadas por $E_{njl} = E_n + \langle \hat{V}_{LS} \rangle_{njl}$ donde se ha definido $\langle \hat{V}_{LS} \rangle_{njl} = \langle n, j, l | \hat{V}_{LS} | n, j, l \rangle$.

a. Escribiendo $2\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2$, probar

$$\langle \hat{V}_{LS} \rangle_{njl} = \frac{(Z\alpha)^4}{2} mc^2 \left\langle \left(\frac{a}{r} \right)^3 \right\rangle_{njl} \times \begin{cases} l & \text{si } j = l + 1/2 \\ -(l+1) & \text{si } j = l - 1/2 \end{cases}.$$

b. Para los estados del átomo hidrogenoide es posible probar la siguiente relación:

$$\left\langle \left(\frac{a}{r} \right)^3 \right\rangle_{njl} = \frac{2}{n^3 l(l+1)(2l+1)}.$$

Utilizar dicha relación (se hará en el problema 85g) para probar que un nivel de energía con n y l fijos queda desdoblado por efecto espín-órbita en dos niveles cuya separación es

$$\Delta E_{nl}^{LS} = E_{n,j=l+1/2,l} - E_{n,j=l-1/2,l} = |E_n| \frac{(Z\alpha)^2}{nl(l+1)}.$$

c. Puede observarse que el resultado anterior sólo tiene sentido si $l \neq 0$. Discutir lo que sucede para el caso $l = 0$.

81. Las *subcapas atómicas* son diferentes orbitales de los átomos hidrogenoides que, para un mismo valor del número cuántico principal n (es decir, para una dada *capa atómica*), varían su número cuántico orbital l . En la nomenclatura tradicional, a cada valor distinto de l se lo designa con una letra según la siguiente tabla:

$l =$	0	1	2	3	4	5	6
letra	s	p	d	f	g	h	i

Luego, los niveles con n y l definido se representan entonces por un número que simboliza al número cuántico principal n y una letra que simboliza al número cuántico orbital l . Por ejemplo, el nivel $3d$ tiene $n = 3$ y $l = 2$.

- Escribir todas las subcapas existentes hasta la capa $n = 5$ inclusive.
- Recordando que las energías de las capas atómicas del átomo de hidrógeno ($Z = 1$) están dadas por $E_n = -13.6eV/n^2$, calcular la separación de los niveles de energía por efecto espín-órbita para todas las subcapas del inciso anterior (siempre que exista dicha separación).

7.2 Otras correcciones relativistas

82. Seguir los siguientes pasos para implementar las *correcciones relativistas cinéticas* al átomo hidrogenoide, a primer orden en teoría de perturbaciones.

En la teoría de la relatividad, se sabe que la energía de una partícula de masa m y momento \mathbf{p} es $E = \sqrt{\mathbf{p}^2 c^2 + m^2 c^4}$, donde c es la velocidad de la luz. A la cantidad mc^2 se la denomina *energía en reposo*, y a la cantidad $T = E - mc^2$ se la denomina *energía cinética*.

- a. Expandiendo en serie de potencias, probar

$$T = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{1}{8} \frac{\mathbf{p}^4}{m^3 c^2} + \dots$$

A partir de la expansión anterior, se puede definir el potencial de corrección relativista cinética a menor orden como $\hat{V}_K = -\hat{\mathbf{p}}^4/8m^3c^2$. Entonces el hamiltoniano de un átomo hidrogenoide con corrección relativista cinética a menor orden está dado por $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_K$, donde \hat{H}_0 es el hamiltoniano convencional (no relativista) de un átomo hidrogenoide con número atómico Z . Para un estado $|njl\rangle$ del átomo no relativista, es posible probar (se hará en el problema 83d) la relación

$$\langle \hat{V}_K \rangle_{njl} = |E_n| \frac{(Z\alpha)^2}{n} \left(\frac{3}{4n} - \frac{2}{2l+1} \right). \quad (11)$$

- b. Utilizar la relación anterior para determinar, a primer orden en teoría de perturbaciones, la corrección relativista cinética a la energía del átomo hidrogenoide para todas las subcapas de los niveles hasta $n = 5$ inclusive. Comparar los órdenes de magnitud obtenidos con los resultados del problema 81b.

Considerar ahora el hamiltoniano $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_K + \hat{V}_{LS}$, que corresponde a un átomo hidrogenoide con corrección relativista cinética de menor orden más la interacción espín-órbita.

- c. Probar que la corrección a los niveles de energía está dada, a primer orden en teoría de perturbaciones, por

$$\langle \hat{V}_K + \hat{V}_{LS} \rangle_{njl} = |E_n| \frac{(Z\alpha)^2}{n} \left(\frac{3}{4n} - \frac{2}{2j+1} \right). \quad (12)$$

- d. Calcular esta corrección para las subcapas $4p$, $4d$ y $4f$.

83. Sea \hat{H} un hamiltoniano dependiente de un conjunto de parámetros $\{\lambda_a\}$ (por ejemplo, estos parámetros podrían ser la masa m , la carga eléctrica e , la frecuencia ω , o incluso cualquier número cuántico). Sea además $|\Psi\rangle$ un autoestado normalizado de dicho hamiltoniano, con energía E . Naturalmente, tanto el autoestado como la energía también pueden depender de los parámetros $\{\lambda_a\}$.

- a. Dado algún parámetro λ en particular, probar el *teorema de Feynman-Hellmann*, que establece la siguiente relación:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right| \Psi \right\rangle.$$

- b. Considerando el hamiltoniano del átomo hidrogenoide, usar el teorema de Feynman-Hellmann para calcular el valor medio $\langle 1/r \rangle_{njl}$ respecto de cualquier autoestado con números cuánticos n , j y l .

Sugerencia: usar como parámetro a la carga eléctrica, es decir, $\lambda = e$.

- c. Considerando una vez más el hamiltoniano del átomo hidrogenoide, usar el teorema de Feynman-Hellmann para calcular el valor medio $\langle 1/r^2 \rangle_{njl}$ respecto de cualquier autoestado con números cuánticos n, j y l .

Sugerencia: usar como parámetro al número cuántico orbital, es decir, $\lambda = l$. Notar que la derivada parcial sólo tiene sentido si se promueve al número cuántico l a ser un parámetro continuo en lugar de discreto.

- d. Calcular, para el átomo hidrogenoide, el valor medio $\langle \hat{\mathbf{p}}^4 \rangle_{njl}$ respecto de cualquier autoestado con números cuánticos n, j y l .

Sugerencia: despejar $\hat{\mathbf{p}}^2$ de la ecuación de Schrödinger, y luego usar los valores medios calculados en los dos incisos anteriores.

84. A pequeñas escalas se manifiesta la naturaleza finita pero no puntual de las partículas. Esto conduce a tener que sumarle al potencial $\hat{V}(\mathbf{x})$ un término proporcional a su propio laplaciano. Dicho término es conocido como el *término de Darwin* $\hat{V}_D(\mathbf{x})$. Matemáticamente, lo que se debe añadir es el siguiente término:

$$\hat{V}_D(\mathbf{x}) = \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2 \hat{V}(\mathbf{x}) .$$

Seguir los siguientes pasos para estudiar este potencial en el caso de átomos hidrogenoides.

- a. Probar que el potencial de Darwin toma la forma

$$\hat{V}_D(\mathbf{x}) = \frac{\pi}{2} \frac{Z\hbar^3}{m^2c} \alpha \delta^3(\mathbf{x}) .$$

- b. Probar que el valor medio $\langle \hat{V}_D(\mathbf{x}) \rangle_{njl}$ es siempre nulo para $l \neq 0$.

Sugerencia: comenzar probando que la delta de Dirac en coordenadas cartesianas puede ser reescrita en términos de una delta radial:

$$\delta^3(\mathbf{x}) = \frac{1}{4\pi r^2} \delta(r) .$$

- c. Resulta así que el potencial de Darwin sólo contribuye en átomos hidrogenoides para estados con número cuántico orbital $l = 0$. Para dichos estados, el único valor permitido de j es $j = 1/2$ (verificarlo).

Probar entonces, para $l = 0$, la relación

$$\langle \hat{V}_D(\mathbf{x}) \rangle_{n,j=1/2,l=0} = \frac{\pi}{2} \frac{Z\hbar^3}{m^2c} \alpha \left| \Psi_{n,j=1/2,l=0}(\mathbf{x} = 0) \right|^2 .$$

- d. Para un potencial central arbitrario, tal que converja en el origen o que diverja más lentamente que $1/r^2$, probar que los estados con $l = 0$ satisfacen la relación

$$\left| \Psi_{l=0}(\mathbf{x} = 0) \right|^2 = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \left\langle \frac{dV}{dr} \right\rangle_{l=0} .$$

Sugerencia: considerar la ecuación de Schrödinger radial con $l = 0$, cuyas autofunciones son $\chi_{l=0}(r)$. Multiplicarla por $\chi'_{l=0}(r)$ e integrar por partes desde $r = 0$ hasta $r = \infty$.

- e. Para el caso particular de un átomo hidrogenoide, utilizar la relación anterior junto con el resultado del inciso 83c para probar

$$\left| \Psi_{n,j=1/2,l=0}(\mathbf{x} = 0) \right|^2 = \frac{1}{\pi} \left(Z\alpha \frac{mc}{n\hbar} \right)^3.$$

A partir de dicho resultado, concluir que la corrección a primer orden en teoría de perturbaciones debida al término de Darwin es

$$\langle \hat{V}_D(\mathbf{x}) \rangle_{n,j=1/2,l=0} = \frac{(Z\alpha)^4}{2n^3} mc^2 = |E_n| \frac{(Z\alpha)^2}{n}.$$

- f. Utilizar el resultado del inciso anterior junto con la expresión (11) para probar que el efecto combinado de la corrección relativista cinética más la corrección de Darwin es, para estados con $l = 0$:

$$\langle \hat{V}_K + \hat{V}_D \rangle_{n,j=1/2,l=0} = \frac{(Z\alpha)^4}{2n^3} mc^2 = |E_n| \frac{(Z\alpha)^2}{n} \left(\frac{3}{4n} - 1 \right).$$

Verificar que el lado derecho de esta igualdad coincide con el lado derecho de la ecuación (12) con $l = 0$.

Observación 1: este resultado permite interpretar al potencial de Darwin como el “reemplazo” al acoplamiento espín-órbita para el caso $l = 0$. Recordar que espín-órbita sólo vale para $l \neq 0$.

Observación 2: a partir de la observación anterior, es posible definir la *corrección relativista total* \hat{V}_{rel} como la suma de la corrección relativista cinética \hat{V}_K , más el acoplamiento espín-órbita \hat{V}_{LS} , más el término de Darwin \hat{V}_D . A primer orden en teoría de perturbaciones, resulta entonces que la corrección relativista total a la energía es, para todo valor de los números cuánticos n, j y l :

$$\langle \hat{V}_{\text{rel}} \rangle_{njl} = |E_n| \frac{(Z\alpha)^2}{n} \left(\frac{3}{4n} - \frac{2}{2j+1} \right).$$

85.* Seguir los siguientes pasos para probar la *relación de Kramers*.

- a. Dado un átomo hidrogenoide con número atómico Z , probar que la correspondiente ecuación de Schrödinger radial puede ser escrita como

$$\chi_{nl}''(r) = \left[\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2}{ar} + \frac{1}{n^2 a^2} \right] \chi_{nl}(r), \quad \text{con } a = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{mZe^2}.$$

- b. A partir de la expresión anterior, y recordando que las autofunciones $\chi_{nl}(r)$ son reales, probar $\forall \gamma \in \mathbb{R}$ la identidad

$$\int_0^\infty dr \chi_{nl}(r) r^\gamma \chi_{nl}''(r) = l(l+1) \langle r^{\gamma-2} \rangle_{njl} - \frac{2}{a} \langle r^{\gamma-1} \rangle_{njl} + \frac{1}{n^2 a^2} \langle r^\gamma \rangle_{njl}.$$

- c. Integrar por partes el lado izquierdo de la relación anterior para obtener

$$\begin{aligned}
l(l+1)\langle r^{\gamma-2} \rangle_{njl} - \frac{2}{a}\langle r^{\gamma-1} \rangle_{njl} + \frac{1}{n^2 a^2}\langle r^\gamma \rangle_{njl} \\
= - \int_0^\infty dr \chi'_{nl}(r) r^\gamma \chi'_{nl}(r) - \gamma \int_0^\infty dr \chi_{nl}(r) r^{\gamma-1} \chi'_{nl}(r) .
\end{aligned}$$

¿Cuál es la cota inferior a los posibles valores que puede tomar γ tal que valga esta identidad (es decir, tal que no aparezca un término de borde)?

- d. Integrando por partes, probar

$$\int_0^\infty dr \chi_{nl}(r) r^\gamma \chi'_{nl}(r) = -\frac{\gamma}{2}\langle r^{\gamma-1} \rangle_{njl} .$$

- e. Integrando por partes, probar

$$\int_0^\infty dr \chi'_{nl}(r) r^\gamma \chi'_{nl}(r) = -\frac{2}{\gamma+1} \int_0^\infty dr \chi'_{nl}(r) r^{\gamma+1} \chi''_{nl}(r) .$$

Luego emplear esta relación junto con los resultados de los incisos 85a y 85d para probar

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty dr \chi'_{nl}(r) r^\gamma \chi'_{nl}(r) \\
= l(l+1)\frac{\gamma-1}{\gamma+1}\langle r^{\gamma-2} \rangle_{njl} - \frac{2}{a}\frac{\gamma}{\gamma+1}\langle r^{\gamma-1} \rangle_{njl} + \frac{1}{n^2 a^2}\langle r^\gamma \rangle_{njl} .
\end{aligned}$$

- f. Usar los resultados de los incisos 85c, 85d y 85e para probar la relación de Kramers:

$$\frac{\gamma+1}{n^2}\langle r^\gamma \rangle_{njl} - (2\gamma+1)a\langle r^{\gamma-1} \rangle_{njl} + \frac{a^2}{4}\gamma[(2l+1)^2 - \gamma^2]\langle r^{\gamma-2} \rangle_{njl} = 0 .$$

- g. Evaluando la relación de Kramers en $\gamma = -1$, y usando el resultado del inciso 83c, calcular $\langle 1/r^3 \rangle_{njl}$.