

# Mecánica Cuántica II

Aníbal Iucci

14 de marzo de 2022

# Índice general

<b>1. Potenciales dependientes del tiempo</b>	<b>3</b>
1.1. Representación de Interacción . . . . .	5
1.2. Problemas con dos estados . . . . .	7
1.3. Resonancia magnética . . . . .	10
1.4. Teoría de perturbaciones: Serie de Dyson . . . . .	11
1.5. Probabilidad de Transición . . . . .	12
1.6. Primer orden perturbativo . . . . .	13
1.6.1. Potencial constante . . . . .	14
1.6.2. Perturbaciones armónicas . . . . .	14
1.6.3. Análisis de la dependencia temporal . . . . .	15
1.6.4. Dependencia en energía . . . . .	16
1.6.5. Estados finales en el continuo . . . . .	18
1.6.6. Conexión adiabática . . . . .	20
1.6.7. Dispersión por un potencial . . . . .	22
1.7. Transiciones de segundo orden . . . . .	25
1.8. Decaimiento del estado inicial . . . . .	26
1.9. Interacción del campo electromagnético clásico con un sistema de partículas cargadas . . . . .	29
1.9.1. Absorción de la luz . . . . .	31
1.10. Aproximación dipolar eléctrica . . . . .	35
1.11. Reglas de selección . . . . .	37
1.11.1. Transiciones prohibidas . . . . .	38

# Capítulo 1

## Potenciales dependientes del tiempo

Hasta aquí han sido estudiados solamente Hamiltonianos que no dependían explícitamente del tiempo. La evolución temporal de un dado sistema físico, que en un instante inicial  $t_0$  se encuentra en un estado

$$|\psi(t_0)\rangle \equiv |\psi_0\rangle \quad (1.1)$$

estaba representada por el operador

$$\mathcal{U}(t_0, t) = e^{-iH(t-t_0)/\hbar} \quad (1.2)$$

al que correspondían dos esquemas:

1. **Representación de Schrödinger (RS)**, en la cual evolucionan los vectores de estado,

$$|\psi(t)\rangle_S = \mathcal{U}(t_0, t) |\psi_0\rangle \quad (1.3)$$

sin que cambien los operadores,

$$A_S(t) = A(t_0) \equiv A \quad (1.4)$$

2. **representación de Heisenberg (RH)**, en la cual evolucionan los operadores<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Los estados de la base  $|n\rangle$  no cambian en el esquema de Schrödinger. En el esquema de Heisenberg, la ecuación de autovalores

$$A|a\rangle = a|a\rangle \quad (1.5)$$

se convierte en

$$A_H(t)\mathcal{U}^\dagger(t_0, t)|a\rangle = a\mathcal{U}^\dagger(t_0, t)|a\rangle \quad (1.6)$$

de modo que los kets de la base evolucionan con el “signo contrario”  $|a(t)\rangle_H = \mathcal{U}^\dagger(t_0, t)|a\rangle$ . Sólo los autoestados de  $H$  no evolucionan.

$$A_H(t) = \mathcal{U}^\dagger(t_0, t) A(t_0) \mathcal{U}(t_0, t), \quad (1.7)$$

pero los kets no cambian,

$$|\psi(t)\rangle_H = |\psi_0\rangle \quad (1.8)$$

El valor de expectación  $\langle A \rangle$  es obviamente el mismo en las dos representaciones:

$${}_S \langle \psi(t) | A_S | \psi(t) \rangle_S = \langle \psi_0 | \mathcal{U}^\dagger(t, t_0) A_S \mathcal{U}(t, t_0) | \psi_0 \rangle \quad (1.9)$$

$$= {}_H \langle \psi(t) | A_H(t) | \psi(t) \rangle_H \quad (1.10)$$

También sabemos que el operador  $A_H(t)$  satisface la ecuación de movimiento de Heisenberg:

$$\frac{dA_H}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [A_H, H] \quad (1.11)$$

En la naturaleza, sin embargo, hay muchos sistemas cuánticos que sí dependen del tiempo (iluminar un átomo, aplicar voltaje a un metal, absorción y emisión de la luz, etc) y la energía del sistema no se va a conservar. Consideremos

$$H = H_0 + V(t) \quad (1.12)$$

donde  $H_0$  no depende explícitamente del tiempo. Se supone además, que el problema  $V(t) = 0$  está resuelto:

$$H_0 |n\rangle = E_n |n\rangle. \quad (1.13)$$

La pregunta que buscamos responder es cómo obtener en la práctica la evolución temporal de un estado arbitrario  $|\psi_0\rangle$ . En lo que sigue trabajamos en la representación de Schrödinger, y omitimos la notación  $|\rangle_S$ .

Supongamos que a  $t = t_0$  el sistema físico lo representamos por

$$|\psi_0\rangle = \sum_n c_n |n\rangle \quad (1.14)$$

Si se tratara de un problema independiente del tiempo, la evolución temporal del estado sería

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i(t-t_0)H/\hbar} |\psi_0\rangle = \sum_n c_n e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |n\rangle \quad (1.15)$$

con  $c_n$  constantes (independientes de  $t$ ). Resulta entonces razonable, en el caso de una interacción dependiente del tiempo, proponer que los  $c_n = c_n(t)$  y entonces para  $t > t_0$  escribir

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |n\rangle \quad (1.16)$$

Nótese que debido a la forma en que hemos separado la dependencia temporal:

- El factor  $e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}$  está presente aún cuando  $V = 0$ , y
- La evolución temporal de los  $c_n(t)$  se debe solamente a  $V(t)$ .

En seguida veremos que, con esta separación, las amplitudes  $c_n(t)$  satisfacen una ecuación diferencial muy simple.

## 1.1. Representación de Interacción

Antes de discutir la ecuación diferencial para los  $c_n(t)$  es conveniente introducir la **representación de interacción (RI)**. Igual que antes: un sistema físico que en  $t_0$  está en el estado  $|\psi_0\rangle$ , en un tiempo  $t$  posterior estará en el estado  $|\psi(t)\rangle_S$ . Definimos

$$|\psi(t)\rangle_I = e^{+iH_0(t-t_0)/\hbar} |\psi(t)\rangle_S \quad (1.17)$$

donde  $|\rangle_I$  representa la misma situación física que  $|\rangle_S$  pero en la RI. Análogamente, en la RI, los operadores se definen como:

$$A_I(t) = e^{iH_0(t-t_0)/\hbar} A_S(t) e^{-iH_0(t-t_0)/\hbar} \quad (1.18)$$

En particular ( $V_S(t) \equiv V(t)$ ) :

$$V_I(t) = e^{iH_0t/\hbar} V(t) e^{-iH_0t/\hbar} \quad (1.19)$$

Vamos a deducir ahora la ecuación que caracteriza la evolución temporal de  $|\psi(t)\rangle_I$ . Tomando la derivada temporal de 1.17 y haciendo uso de la ecuación de Schrödinger (ES)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle_S = (H_0 + V) |\psi(t)\rangle_S \quad (1.20)$$

resulta,

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle_I &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left( e^{iH_0(t-t_0)/\hbar} |\psi(t)\rangle_S \right) \\ &= -H_0 e^{iH_0(t-t_0)/\hbar} |\psi(t)\rangle_S + e^{iH_0(t-t_0)/\hbar} (H_0 + V) |\psi(t)\rangle_S \\ &= e^{iH_0(t-t_0)/\hbar} V e^{-iH_0(t-t_0)/\hbar} e^{iH_0(t-t_0)/\hbar} |\psi(t)\rangle_S \end{aligned} \quad (1.21)$$

Es decir que:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle_I = V_I(t) |\psi(t)\rangle_I \quad (1.22)$$

También se puede demostrar que para un observable  $A$  (que no depende explícitamente del tiempo en la RS) vale:

$$\frac{dA_I}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [A_I, H_0], \quad (1.23)$$

que es una ecuación del tipo Heisenberg con  $H$  reemplazado por  $H_0$ . En resumen, la RI en muchos aspectos es intermedia entre la RS y la RH.

Trabajemos la evolución temporal del estado, ahora en la representación de interacción:

$$|\psi(t)\rangle_I = e^{iH_0(t-t_0)/\hbar} |\psi(t)\rangle_S = \sum_n c_n(t) e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} e^{iH_0(t-t_0)/\hbar} |n\rangle \quad (1.24)$$

$$= \sum_n c_n(t) |n\rangle. \quad (1.25)$$

donde usamos la expansión (1.16) de  $|\psi(t)\rangle$ . Observamos que al trabajar en la representación de interacción nos sacamos de encima de (1.16) las fases  $e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}$  por completo. Al multiplicar este estado a izquierda por  $\langle n|$ , los coeficientes se escriben

$$c_n(t) = \langle n|\psi(t)\rangle_I. \quad (1.26)$$

Ya podemos escribir la ecuación diferencial para los  $c_n(t)$ . Tomemos la ecuación de Schrödinger en RI, (1.22) y multipliquemos a izquierda ambos miembros por  $\langle n|$ , obtenemos:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle n|\psi(t)\rangle_I = \sum_m \langle n|V_I(t)|m\rangle \langle m|\psi(t)\rangle_I. \quad (1.27)$$

Aquí los elementos de matriz del potencial pueden deacomponerse en la forma:

$$\langle n|V_I(t)|m\rangle = \langle n|e^{iH_0(t-t_0)/\hbar} V(t) e^{-iH_0(t-t_0)/\hbar} |m\rangle = \langle n|V(t)|m\rangle e^{i(E_n - E_m)(t-t_0)/\hbar}. \quad (1.28)$$

Finalmente, insertando (1.26) y (1.28) en (1.27) se encuentra la ecuación buscada,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_n(t) = \sum_m V_{nm}(t) e^{i\omega_{nm}(t-t_0)} c_m(t) \quad (1.29)$$

donde

$$V_{nm}(t) \equiv \langle n|V(t)|m\rangle; \quad \omega_{nm} \equiv \frac{E_n - E_m}{\hbar} = -\omega_{mn} \quad (1.30)$$

Explícitamente

$$i\hbar \begin{pmatrix} \dot{c}_1 \\ \dot{c}_2 \\ \dot{c}_3 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12}e^{i\omega_{12}(t-t_0)} & V_{13}e^{i\omega_{13}(t-t_0)} & \dots \\ V_{21}e^{i\omega_{21}(t-t_0)} & V_{22} & V_{23}e^{i\omega_{23}(t-t_0)} & \dots \\ V_{31}e^{i\omega_{31}(t-t_0)} & V_{32}e^{i\omega_{32}(t-t_0)} & V_{33} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (1.31)$$

Este es el sistema de ecuaciones diferenciales acopladas que debemos resolver para hallar las amplitudes  $c_n(t)$  en función del tiempo. Al ser un sistema de ecuaciones

de primer orden en  $t$  debe complementarse con un conjunto de condiciones iniciales  $c_n(t_0)$  que se obtienen indicando el estado inicial  $|\psi_0\rangle$  y obteniendo

$$c_n(t_0) = \langle n|\psi_0\rangle. \quad (1.32)$$

de (1.14).

Si bien estas ecuaciones permiten hallar todos los coeficientes  $c_n(t)$ , y por medio de ellos obtener la evolución temporal de cualquier estado inicial, una situación realista usual supone que un sistema se prepara inicialmente en algún autoestado  $|i\rangle$  de  $H_0$ , y la dinámica debida a la perturbación lleva a que otros estados  $|n\rangle \neq |i\rangle$  comiencen a poblarse. Por otro lado, debido al potencial, la evolución temporal del estado  $|i\rangle$  será no trivial. De hecho esa evolución estará dada por la misma ecuación (1.16), tomando  $|\psi(t)\rangle \rightarrow |i(t)\rangle$ . Tenemos que responder entonces la pregunta: **¿como evoluciona temporalmente la probabilidad de hallar el sistema en estados  $|n\rangle \neq |i\rangle$ ?** Esta probabilidad de acuerdo a los postulados de la mecánica cuántica está dada por

$$P_{i \rightarrow n}(t) = |\langle n|i(t)\rangle|^2. \quad (1.33)$$

Volviendo al esquema de Schrödinger y utilizando la ecuación (1.16) con  $|\psi(t)\rangle \rightarrow |i(t)\rangle$  hallamos que

$$P_{i \rightarrow n}(t) = |c_n(t)|^2 \quad (1.34)$$

La información sobre el estado inicial está contenida en los  $c_n(t)$  a través de las condiciones iniciales de la ecuación diferencial. Estas probabilidades se denominan **probabilidades de transición**.

## 1.2. Problemas con dos estados

Análogamente que en los casos de potenciales independientes del tiempo, las soluciones analíticas exactas de las ecuaciones (1.29) son raras y en general sólo se pueden obtener para espacios de Hilbert de baja dimensión. En el caso general habrá que resolver la ec. (1.31) en forma numérica o por medio de un desarrollo perturbativo.

Consideremos el caso de dos estados con un potencial que oscila armónicamente:

$$\begin{aligned} H_0 &= E_1|1\rangle\langle 1| + E_2|2\rangle\langle 2|; \quad (E_2 > E_1) \\ V(t) &= \gamma e^{i\omega t}|1\rangle\langle 2| + \gamma e^{-i\omega t}|2\rangle\langle 1| \end{aligned} \quad (1.35)$$

donde  $\gamma$  y  $\omega$  son reales y positivos. Esto significa que los elementos de matriz de (1.31) son:

$$V_{12}(t) = V_{21}^*(t) = \gamma e^{i\omega t}; \quad V_{11}(t) = V_{22}(t) = 0. \quad (1.36)$$

Este potencial da origen a las transiciones  $|1\rangle \iff |2\rangle$  entre los dos estados.

Si inicialmente, en  $t = 0$ , está ocupado solamente el nivel más bajo, los coeficientes de (1.14) serán:

$$c_1(0) = 1; \quad c_2(0) = 0, \quad (1.37)$$

y entonces la probabilidad de ocupación de los dos estados en  $t > 0$  estará dada por la **fórmula de Rabi**,

$$|c_2(t)|^2 = \frac{\gamma^2/\hbar^2}{\gamma^2/\hbar^2 + (\omega - \omega_{21})^2/4} \sin^2 \left\{ \left[ \frac{\gamma^2}{\hbar^2} + \frac{(\omega - \omega_{21})^2}{4} \right]^{1/2} t \right\}, \quad (1.38)$$

$$|c_1(t)|^2 = 1 - |c_2(t)|^2, \quad (1.39)$$

donde  $\omega_{21} = (E_2 - E_1)/\hbar$  como se verá en los trabajos prácticos.

Vemos que la probabilidad de que el sistema esté excitado oscila en el tiempo con una frecuencia angular

$$\Omega = \sqrt{\left( \frac{\gamma^2}{\hbar^2} + \frac{(\omega - \omega_{21})^2}{4} \right)} \quad (1.40)$$

y que es muy grande cuando

$$\omega \approx \omega_{21} = (E_2 - E_1)/\hbar \quad (1.41)$$

es decir cuando la frecuencia angular del potencial - usualmente generado por un campo externo (eléctrico o magnético) - es aproximadamente igual a la frecuencia angular del sistema de dos estados. En este caso hablamos de la **condición resonante**.

Veamos que ocurre en el caso resonante, o sea cuando

$$\omega = \omega_{21}; \quad \Omega = \gamma/\hbar \quad (1.42)$$

En la Figura 1.1 están representadas las probabilidades  $|c_1(t)|^2$  y  $|c_2(t)|^2$  en función del tiempo. Entre  $t = 0$  y  $t = \pi\hbar/(2\gamma)$  el sistema absorbe energía del potencial  $V(t)$ . En  $t = \pi\hbar/(2\gamma)$  solo el estado superior está poblado y entre  $t = \pi\hbar/(2\gamma)$  y  $t = \pi\hbar/\gamma$  el sistema se libera del exceso de energía. Este ciclo de *absorción-emisión* se repite indefinidamente y  $V(t)$  actúa como una fuente o un sumidero de energía.

El ciclo de absorción-emisión se produce aún cuando estamos fuera de la resonancia. Sin embargo, las amplitudes de oscilación de  $|c_1(t)|^2$  y  $|c_2(t)|^2$  son ahora menores y sus frecuencias mayores. La Figura 1.2 muestra  $|c_2(t)|_{\text{máx}}^2$  en función de  $\omega$ . La curva tiene un pico resonante en  $\omega = \omega_{21}$  cuyo ancho es  $4\gamma/\hbar$ . Notemos que cuanto más débil es el potencial ( $\gamma$  pequeño) tanto más agudo será el pico resonante.

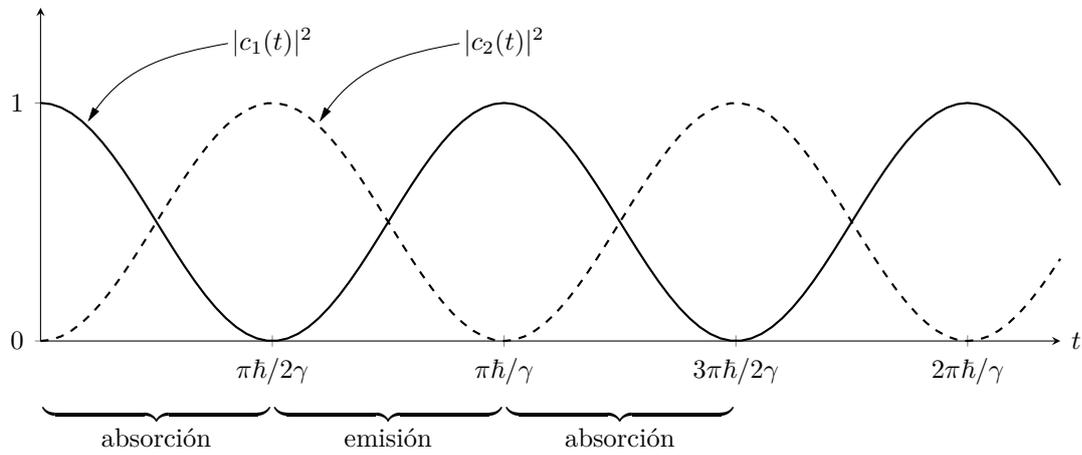


Figura 1.1: Representación gráfica de  $|c_1(t)|^2$  y  $|c_2(t)|^2$  para  $\omega = \omega_{21}$ .

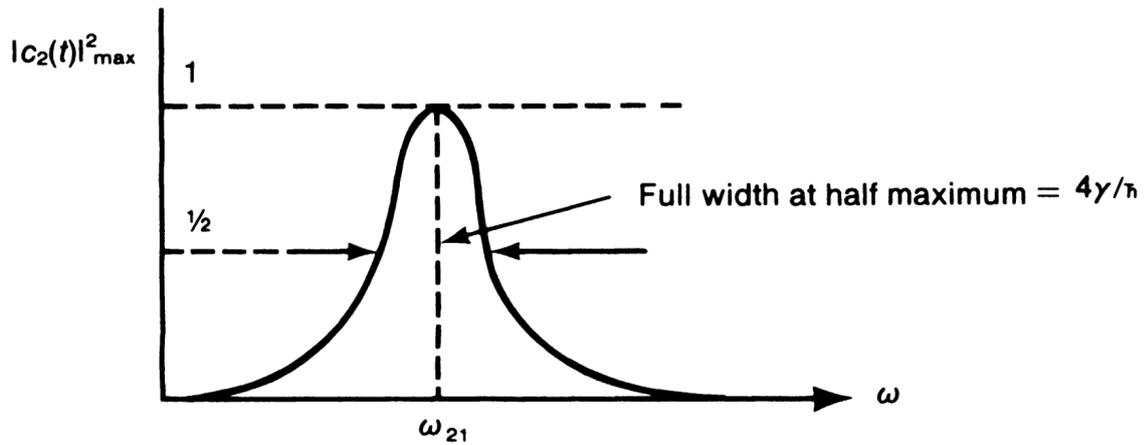


Figura 1.2: Representación gráfica de  $|c_1(t)|^2_{\max}$  en función de  $\omega$  para  $\gamma \ll \hbar\omega_{12}$ ;  $\omega = \omega_{21}$  corresponde a la frecuencia resonante.

### 1.3. Resonancia magnética

Consideremos un sistema de spin 1/2 (por ejemplo, un electrón ligado) sometido a un campo magnético de la forma

$$\mathbf{B} = B_0 \hat{z} + B_1 (\hat{x} \cos \omega t + \hat{y} \sin \omega t) \quad (1.43)$$

donde  $B_0$  y  $B_1$  son constantes. Podemos describir el efecto del campo constante por medio de  $H_0$  y el efecto del campo rotante por medio de  $V(t)$ . Recordemos que

$$H = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}; \quad \boldsymbol{\mu} = \frac{e}{m_e c} \mathbf{S}, \quad e < 0, \quad (1.44)$$

donde  $\boldsymbol{\mu}$  y  $\mathbf{S}$  son respectivamente, el momento magnético y el spin del electrón. Si además representamos a los autoestados de  $S$  por medio de los autovectores  $|+\rangle$  y  $|-\rangle$  de  $S_z$ , o sea:

$$\begin{aligned} S_x &= \frac{\hbar}{2} (|+\rangle\langle -| + |-\rangle\langle +|) \\ S_y &= i \frac{\hbar}{2} (-|+\rangle\langle -| + |-\rangle\langle +|) \\ S_z &= \frac{\hbar}{2} (|+\rangle\langle +| - |-\rangle\langle -|) \end{aligned} \quad (1.45)$$

resulta<sup>2</sup>

$$\begin{aligned} H_0 &= -\frac{e\hbar B_0}{2m_e c} (|+\rangle\langle +| - |-\rangle\langle -|) \\ V(t) &= -\frac{e\hbar B_1}{2m_e c} (e^{i\omega t} |-\rangle\langle +| + e^{-i\omega t} |+\rangle\langle -|) \end{aligned} \quad (1.46)$$

Para  $e < 0$ ,  $E_+ > E_-$  y por lo tanto podemos identificar:

$$|+\rangle \rightarrow |2\rangle \quad (\text{nivel superior}), \quad (1.47)$$

$$|-\rangle \rightarrow |1\rangle \quad (\text{nivel inferior}), \quad (1.48)$$

para estar de acuerdo con (1.35). De (1.30) vemos, además, que la frecuencia característica del sistema es:

$$\omega_{21} = \frac{|e|B_0}{m_e c} \quad (1.49)$$

que es la frecuencia de precesión del spin en el campo  $B_0$  (cuando  $B_1 = 0$ ). Notemos que, aún cuando los valores de expectación  $\langle S_x \rangle$  y  $\langle S_y \rangle$  varían debido a la precesión del spin, las cantidades  $|c_+(t)|^2$  y  $|c_-(t)|^2$  permanecen constantes mientras que el campo rotante no actúa.

<sup>2</sup>Mostrar que  $S_x, S_y$  y  $S_z$  dados por (1.32) satisfacen las reglas de conmutación:  $[S_x, S_y] = i\hbar S_z$ , etc.

De la comparación de (1.35) con (1.46) vemos que:

$$-\frac{e\hbar B_1}{2m_e c} \rightarrow \gamma; \quad \omega \rightarrow \omega \quad (1.50)$$

y que al aparecer el campo rotante las probabilidades  $|c_+(t)|^2$  y  $|c_-(t)|^2$  varían de la manera indicada en la Figura 1.1 para  $\omega = \omega_{12}$ . Es decir que además de la precesión del spin ocurren transiciones  $|+\rangle \iff |-\rangle$ . La condición de resonancia se satisface cuando la frecuencia del campo magnético rotante coincide con la frecuencia de precesión del spin determinada por la intensidad del campo magnético uniforme.

## 1.4. Teoría de perturbaciones: Serie de Dyson

En un tratamiento perturbativo las soluciones aproximadas de (1.31) serán de la forma:

$$c_n(t) = c_n^{(0)}(t) + c_n^{(1)}(t) + c_n^{(2)}(t) + \dots, \quad (1.51)$$

donde  $c_n^{(1)}(t), c_n^{(2)}(t), \dots$  representan a las amplitudes de primer orden, de segundo orden, etc. con respecto al parámetro de la intensidad del potencial dependiente del tiempo. El método iterativo para resolver este problema es similar al que se emplea en la teoría de perturbaciones independientes del tiempo. Esto significa que, si inicialmente está poblado sólo el estado  $i$ , para obtener  $c_n^{(1)}(t)$  aproximamos el lado derecho de (1.31) por  $c_n^{(0)}(t) = \delta_{ni}$  y lo relacionamos con  $c_n^{(1)}(t)$ , integrando la ecuación diferencial. Luego para obtener  $c_n^{(2)}(t)$ , aproximamos el lado derecho de (1.31) por  $c_n^{(1)}(t)$  y procedemos del mismo modo, etc..

En lugar de trabajar con los  $c_n(t)$  vamos a analizar el **operador de evolución**  $\mathcal{U}_I(t, t_0)$  en la **RI**, definido por

$$|\psi(t)\rangle_I = e^{iH_0(t-t_0)/\hbar} |\psi(t)\rangle_S = e^{iH_0(t-t_0)/\hbar} \mathcal{U}(t_0, t) |\psi_0\rangle \equiv \mathcal{U}_I(t, t_0) |\psi_0\rangle, \quad (1.52)$$

o

$$\mathcal{U}_I(t, t_0) = e^{iH_0(t-t_0)/\hbar} \mathcal{U}(t_0, t). \quad (1.53)$$

Si derivamos la ecuación anterior obtenemos la ecuación diferencial para  $\mathcal{U}_I(t, t_0)$  analoga a (1.22):

$$i\hbar \frac{d}{dt} \mathcal{U}_I(t, t_0) = V_I(t) \mathcal{U}_I(t, t_0) \quad (1.54)$$

que tenemos que resolver con la condición inicial

$$\mathcal{U}_I(t_0, t_0) = 1 \quad (1.55)$$

Al integrar (1.54) obtenemos la ecuación integral equivalente:

$$\mathcal{U}_I(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t V_I(t') \mathcal{U}_I(t', t_0) dt' \quad (1.56)$$

La solución aproximada se obtiene por iteración,

$$\begin{aligned}
\mathcal{U}_I(t, t_0) &= 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t') \\
&+ \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' V_I(t') V_I(t'') \\
&\vdots \\
&+ \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \cdots \int_{t_0}^{t^{(n-1)}} dt^{(n)} V_I(t') V_I(t'') \cdots V_I(t^{(n)}) \\
&+ \cdots
\end{aligned} \tag{1.57}$$

Esta serie se conoce como *serie de Dyson* para  $\mathcal{U}_I(t, t_0)$ . Notemos que aquí se ve la potencia de la representación de interacción: al quedar escrito el operador  $\mathcal{U}_I$  sólo en términos  $V(t)$  nos permite realizar el desarrollo perturbativo en potencias del potencial. Si hubiéramos trabajado en el esquema de Schrödinger, el operador de evolución  $\mathcal{U}$  se escribe en una expresión análoga pero en términos del Hamiltoniano completo<sup>3</sup>, lo cual complica la expansión perturbativa.

La serie de Dyson puede escribirse de manera compacta como

$$\mathcal{U}_I(t_0, t) = \mathcal{T} \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t') \right) \tag{1.59}$$

donde hemos definido el operador de orden temporal de forma tal que

$$\mathcal{T} [A(t_1)A(t_2) \cdots A(t_n)] = A(t_{i_1})A(t_{i_2}) \cdots A(t_{i_n}), \quad t_{i_1} > t_{i_2} > \cdots > t_{i_n}, \tag{1.60}$$

es decir, que ordena los operadores sobre los que actúa de manera que el argumento temporal de los operadores correspondientes *decrece* a medida que nos movemos desde izquierda a derecha. Si dos tiempo coinciden no es un problema, ya que en ese caso el operador conmuta con sigo mismo.

## 1.5. Probabilidad de Transición

Volviendo a las probabilidades de transición (1.33) y (1.34), pueden ahora evaluarse utilizando  $\mathcal{U}_I(t, t_0)$  [ver (1.52)] en la representación de interacción. Primero

<sup>3</sup>Recordemos que la correspondiente serie de Dyson para  $\mathcal{U}(t, t_0)$  es

$$\mathcal{U}(t, t_0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \cdots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n H(t_1) H(t_2) \cdots H(t_n) \tag{1.58}$$

y que la expresión (1.2) es válida solamente cuando  $H$  no depende explícitamente del tiempo.

tomamos la evolución temporal del estado inicial:

$$|i(t)\rangle_I = \mathcal{U}_I(t, t_0)|i\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n | \mathcal{U}_I(t, t_0) | i \rangle. \quad (1.61)$$

De modo que aquí  $\langle n | \mathcal{U}_I(t, 0) | i \rangle$  no es otra cosa que los coeficientes  $c_n(t)$  en (1.24),

$$c_n(t) = \langle n | \mathcal{U}_I(t, t_0) | i \rangle, \quad (1.62)$$

y esta es la expresión que utilizaremos para evaluar las amplitudes  $c_n(t)$  dado que contamos con un desarrollo perturbativo para  $\mathcal{U}_I(t, t_0)$ . Al insertar la expansión (1.51) y las expresiones para los coeficientes que se obtienen de la serie de Dyson (1.57) obtenemos:

$$\begin{aligned} c_n^{(0)}(t) &= \delta_{in} \\ c_n^{(1)}(t) &= \frac{-i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \langle n | V_I(t') | i \rangle = \frac{-i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' e^{i\omega_{ni}t'} V_{ni}(t') \\ c_n^{(2)}(t) &= \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \sum_m \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' e^{i\omega_{nm}t'} V_{nm}(t') e^{i\omega_{mi}t''} V_{mi}(t''), \end{aligned} \quad (1.63)$$

donde las frecuencias están definidas por (1.30)

$$\hbar\omega_{ni} = E_n - E_i. \quad (1.64)$$

y

$$V_{ni} = \langle n | V | i \rangle \quad (1.65)$$

son los elementos de matriz de la perturbación ente los estados final e inicial. Las probabilidades de transición se obtienen de tomar el módulo cuadrado,

$$P_{i \rightarrow n}(t) = |c_n^{(0)}(t) + c_n^{(1)}(t) + c_n^{(2)}(t) + \dots|^2 \quad (1.66)$$

## 1.6. Primer orden perturbativo

Consideremos un estado final con  $n \neq i$  de manera que  $c_n^{(0)}(t)$  no contribuye. La probabilidad de transición en el orden más bajo está dada entonces por:

$$P_{i \rightarrow n}(t) = |c_n^{(1)}(t)|^2 = \left| \frac{-i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' e^{i\omega_{ni}t'} V_{ni}(t') \right|^2. \quad (1.67)$$

Vamos a explorar las consecuencias es esta expresión.

### 1.6.1. Potencial constante

Para calcular la probabilidad de transición tenemos que conocer el potencial  $V(t')$  para  $t_0 < t' < t$ . Consideremos primero una perturbación constante que comienza a actuar en  $t_0 = 0$ <sup>4</sup>:

$$V(t) = \begin{cases} 0 & \text{para } t < 0 \\ V & \text{(independiente de } t \text{) para } t > 0 \end{cases} \quad (1.68)$$

Insertando (1.68) en (1.67) encontramos:

$$P_{i \rightarrow n}(t) = \left| \frac{V_{ni}}{\hbar\omega_{ni}} (1 - e^{i\omega_{ni}t}) \right|^2 = \frac{|V_{ni}|^2}{|\hbar\omega_{ni}|^2} (2 - 2 \cos \omega_{ni}t) \quad (1.69)$$

$$= \frac{4}{\hbar^2} \left( \frac{\sin \omega_{ni}t/2}{\omega_{ni}} \right)^2 |V_{ni}|^2 \quad (1.70)$$

Esta probabilidad depende del elemento de la matriz de  $V$  entre los estados inicial y final, que a su vez función de todas las propiedades del estado final  $|n\rangle$ , por ejemplo, su cantidad de movimiento, spin, etc. Además depende de la diferencia de energía  $E_n - E_i = \hbar\omega_{ni}$  entre ambos estados.

### 1.6.2. Perturbaciones armónicas

Otro caso de interés es el de una perturbación armónica de la forma

$$V(t) = V e^{i\omega t} + V^\dagger e^{-i\omega t} \quad (1.71)$$

y supongamos que la perturbación comienza en  $t_0 = 0$ . Este caso tiene aplicaciones, por ejemplo, a la interacción de momentos magnéticos o átomos con campos electromagnéticos. De (1.63) obtenemos

$$c_n^{(1)}(t) = \frac{-i}{\hbar} \int_0^t dt' e^{i\omega_{ni}t'} (V_{ni} e^{i\omega t'} + V_{ni}^\dagger e^{-i\omega t'}) \quad (1.72)$$

donde  $V_{ni}^\dagger \equiv (V^\dagger)_{ni} = V_{in}^*$ . O sea que

$$c_n^{(1)}(t) = \frac{1}{\hbar} \left[ \frac{1 - e^{i(\omega_{ni} + \omega)t}}{\omega_{ni} + \omega} V_{ni} + \frac{1 - e^{i(\omega_{ni} - \omega)t}}{\omega_{ni} - \omega} V_{ni}^\dagger \right] \quad (1.73)$$

Es fácil convencerse de que este último resultado es muy similar al que obtuvimos antes para el potencial constante. Para cualquier estado final dado  $n$ , ambos términos están presentes y contribuyen a la amplitud de transición, y cuando elevamos

<sup>4</sup>Generalmente el potencial  $V$  depende de operadores tales como  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{p}$  y  $\mathbf{S}$ , pero esa dependencia no nos interesa por el momento.

al cuadrado la amplitud para obtener la probabilidad de transición, hay términos cruzados (términos de interferencia) entre estas dos contribuciones a la amplitud.

A menudo, sin embargo, lo que más nos interesa son los estados finales a los que va la mayor parte de la probabilidad, que son los estados para los que uno u otro de los dos denominadores de la Ec. (1.73) es pequeño. Para estos estados tenemos que  $\omega_{ni} \mp \omega \approx 0$ , o

$$E_n \approx E_i \pm \hbar\omega \quad (1.74)$$

Vemos que el primer término (frecuencia positiva) es resonante cuando el sistema ha absorbido un cuanto de energía  $\hbar\omega$  de la perturbación, mientras que el segundo término (frecuencia negativa) es resonante cuando el sistema ha cedido un cuanto de energía  $\hbar\omega$  a la perturbación. Llamamos a estos dos casos *absorción* y *emisión estimulada*, respectivamente.

Tomando el caso de la absorción, y observando solo los estados finales  $|n\rangle$  que están cerca de la resonancia ( $E_n \approx E_i \pm \omega$ ), podemos escribir la probabilidad de transición a la teoría de la perturbación de primer orden como

$$P_{i \rightarrow n}^{\text{abs}} = \frac{t^2}{\hbar^2} \left[ \frac{\sin(\omega_{ni} - \omega)t/2}{(\omega_{ni} - \omega)t/2} \right]^2 |V_{ni}|^2 \quad (1.75)$$

De manera similar, para estados finales casi resonantes en emisión estimulada, tenemos

$$P_{i \rightarrow n}^{\text{em ind}} = \frac{t^2}{\hbar^2} \left[ \frac{\sin(\omega_{ni} + \omega)t/2}{(\omega_{ni} + \omega)t/2} \right]^2 |V_{ni}|^2 \quad (1.76)$$

Estas fórmulas se pueden comparar con la ecuación (1.70). En todos los casos,  $P_{i \rightarrow n}$  tiene una dependencia temporal similar, con  $\omega_{ni} \rightarrow \omega_{ni} \pm \omega$ , lo que significa que el análisis que realizamos anteriormente sigue siendo válido.

### 1.6.3. Análisis de la dependencia temporal

Fijemos el estado final  $|n\rangle$  y examinemos cómo se comporta la probabilidad  $P_{i \rightarrow n}(t)$  como una función del tiempo a primer orden en teoría de perturbaciones dependiente del tiempo. Para ser específicos, tomaremos el caso de una perturbación independiente del tiempo y trabajaremos con la ecuación (1.70), pero con  $\omega_{ni}$  reemplazado por  $\omega_{ni} \pm \omega$ , todo lo que decimos también se aplica a la absorción o emisión estimulada.

Obviamente  $P_{i \rightarrow n}(0) = 0$  (porque  $n \neq i$  y toda la probabilidad está en el estado  $|i\rangle$  en  $t = 0$ ). Posteriormente vemos que  $P_{i \rightarrow n}(t)$  oscila a la frecuencia  $\omega_{ni}$  entre 0 y un máximo proporcional a  $1/\omega_{ni}$ . La frecuencia  $\omega_{ni}$  mide hasta qué punto el estado final está “fuera de resonancia”, es decir, cuánto difiere la energía final de la energía inicial. Si  $\omega_{ni}$  es grande, la probabilidad  $P_{i \rightarrow n}(t)$  oscila rápidamente entre cero y un

máximo pequeño. Pero a medida que acercamos el estado  $|n\rangle$  al estado inicial  $|i\rangle$  en energía,  $\omega_{ni}$  se vuelve más pequeño, el período de oscilaciones se vuelve más largo y la amplitud crece.

Si hay un estado final  $|n\rangle$  degenerado en energía con el estado inicial  $|i\rangle$  (no el mismo estado ya que asumimos  $n \neq i$ ), entonces  $\omega_{ni} = 0$  y el factor dependiente del tiempo en la ecuación (1.70) toma su valor límite, que es:

$$\lim_{\omega_{ni} \rightarrow 0} P_{i \rightarrow n}(t) = \frac{t^2}{\hbar^2} |V_{ni}|^2. \quad (1.77)$$

En este caso, la teoría de perturbaciones de primer orden predice que la probabilidad  $P_{i \rightarrow n}(t)$  crece sin límite con el tiempo, obviamente un absurdo ya que debemos tener  $P_{i \rightarrow n} \leq 1$ . Esto es una indicación del hecho de que para tiempos suficientemente largos la teoría de perturbaciones a primer orden falla y debemos tener en cuenta los términos de orden superior en la expansión perturbativa. De hecho, para obtener resultados sensatos para tiempos tan largos, es necesario tener en cuenta un número infinito de términos (es decir, hacer algún tipo de sum de la serie). Pero a tiempos cortos es correcto que  $P_{i \rightarrow n}$  para un estado en resonancia crezca como  $t^2$ .

#### 1.6.4. Dependencia en energía

Ahora fijemos el tiempo  $t$  y examinemos cómo la expresión para  $P_{i \rightarrow n}(t)$  depende de la energía del estado final  $|n\rangle$  (trabajando por simplicidad con el caso de una perturbación independiente del tiempo). Nos concentraremos en la dependencia energética del factor dependiente del tiempo entre paréntesis, recordando que el elemento de la matriz también depende de la energía (y otros parámetros) del estado final. Para ello trazamos la función  $\sin^2(\omega t/2)/\omega^2$  como función de  $\omega$ , como se muestra en la figura 1.3 para dos tiempos diferentes. En el gráfico,  $\omega$  debe identificarse con  $\omega_{ni} = (E_n - E_i)/\hbar$ , de modo que  $\omega$  especifica la energía del estado final y  $\omega = 0$  es la condición de resonancia (conservación de energía).

La curva consta en una serie de oscilaciones bajo la envolvente  $1/\omega^2$ , con ceros en  $\omega = 2n\pi/t$ . El lóbulo central tiene una altura  $t^2/4$  y un ancho proporcional a  $1/t$ , por lo que su área es proporcional a  $t$ .<sup>5</sup> A medida que  $t$  aumenta, éste crece en altura y se vuelve más estrecho, de modo que para tiempos más largos, la probabilidad de transición a estados más alejados en energía decrece. Para tiempos grandes, la probabilidad  $P_{i \rightarrow n}(t)$  es apreciable sólo cuando la frecuencia está dentro del pico

<sup>5</sup>De hecho, el área total viene dada exactamente por una integral que puede evaluarse:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{\sin^2 \omega t/2}{\omega^2} = \frac{\pi t}{2}, \quad (1.78)$$

mostrando que el área es efectivamente proporcional a  $t$

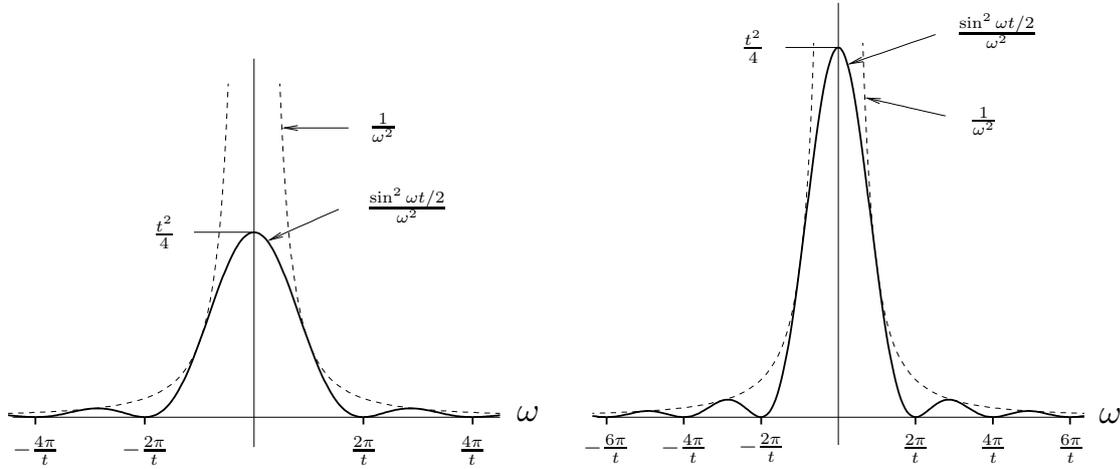


Figura 1.3:

central, es decir, para los estados finales que satisfacen

$$\omega < \frac{2\pi}{t}, \quad (1.79)$$

O bien, si identificamos a  $t$  con  $t \rightarrow \Delta t$ , llamando  $\Delta t$  al intervalo de tiempo durante el cual ha estado encendida la perturbación, la transición posee probabilidad apreciable sólo cuando

$$\Delta t \Delta E \sim \hbar, \quad (1.80)$$

donde  $\Delta E = \hbar\omega_{ni}$  representa el cambio en energía involucrado en la transición. Si  $\Delta t$  es pequeño tenemos un pico más ancho, y como resultado podemos tener una cantidad importante de energía “no conservada”. Por otro lado, para tiempos largos tenemos un pico angosto y la energía se conserva aproximadamente para que la transición tenga probabilidad apreciable.<sup>6</sup> Esto indica que un sistema que estuvo en interacción con un potencial  $V(t)$  durante un intervalo de tiempo  $\Delta t$  tiene una energía que es incierta en una cantidad  $\Delta E \gtrsim \hbar/\Delta t$ .

El comportamiento en frecuencia para tiempos largos nos recuerda a las funciones que se aproximan a una función  $\delta$ :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \left( \frac{\sin \omega t / 2}{\omega} \right)^2 = \frac{\pi}{2} \delta(\omega) \quad (1.81)$$

Para  $\omega \neq 0$  fijo, este límite tiende a 0 cuando  $t \rightarrow \infty$ , mientras que exactamente en  $\omega = 0$  crece en proporción a  $t$ , con un área total constante. Si analizamos la

<sup>6</sup>Notar que esta “relación de incerteza” es fundamentalmente diferente de la relación de incerteza para  $x$  y  $p$ : en la mecánica cuántica no relativista tanto  $x$  como  $p$  son observables, mientras que  $t$  es un parámetro y no un observable.

probabilidad de transición (1.70), vemos que tenemos un factor  $t$  adicional, de modo que para  $t$  muy grande  $P(t)$  crecerá lineal en el tiempo. Es usual definir entonces la probabilidad de transición por unidad de tiempo de manera que

$$P_{i \rightarrow n}(t) = \Gamma_{i \rightarrow n} t, \quad \text{para } t \rightarrow \infty \quad (1.82)$$

con

$$\Gamma_{i \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |V_{ni}|^2 \delta(\omega_{ni}). \quad (1.83)$$

En el caso del potencial armónico, esta ecuación se escribe

$$\Gamma_{i \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |V_{ni}|^2 \delta(\omega - \omega_{ni}). \quad (1.84)$$

Esta es la llamada **regla de oro de Fermi** y posee numerosas aplicaciones. Podría ser preocupante que apareciera una función  $\delta$ , que es infinita en  $\omega = \omega_{ni}$  lo que podría invalidar la teoría de perturbaciones. En la práctica esta función tiene que ser integrada por una razón u otra, y en general la validez de la fórmula a primer orden de perturbaciones depende del área bajo la función  $\delta$ .

La función  $\delta$  en la ecuación (1.81) impone la conservación de energía en el límite  $t \rightarrow \infty$ , es decir, en ese límite solo se permiten transiciones a estados finales de la misma energía que el estado inicial. En tiempos finitos se producen transiciones a estados en un rango de energías alrededor de la energía inicial del orden de  $\Delta E \sim 1/t$ .

Dicho de manera simple: si perturbamos un sistema físico con un potencial armónico de frecuencia  $\omega$ , para tiempos muy largos (infinitos) vamos a inducir transiciones de estados iniciales  $|i\rangle$  a estados finales  $|n\rangle$  tales que  $\omega = \pm(E_n - E_i)\hbar$ , es decir que se conserva la energía. Sin embargo, a tiempos más cortos, también es probable inducir transiciones a estados  $|n\rangle$  que que no la conserven.

### 1.6.5. Estados finales en el continuo

Las consideraciones anteriores son importantes cuando el sistema tiene un espectro discreto, por ejemplo, cuando un espín interactúa con un campo magnético periódico o cuando observamos algunos estados discretos de un átomo en presencia de luz láser. Por otro lado, si los estados finales son miembros de un continuo, entonces hay un número infinito de estados finales arbitrariamente cercanos al estado final en energía.

Dado un espectro de energía  $E_n$ , llamemos  $N(E)$  al número de estados con energía menor o igual a  $E$ . Entonces, el número de estados que poseen energía dentro de un intervalo  $dE$  es

$$dN = N(E + dE) - N(E) = \frac{dN(E)}{dE} dE \equiv \rho(E) dE. \quad (1.85)$$

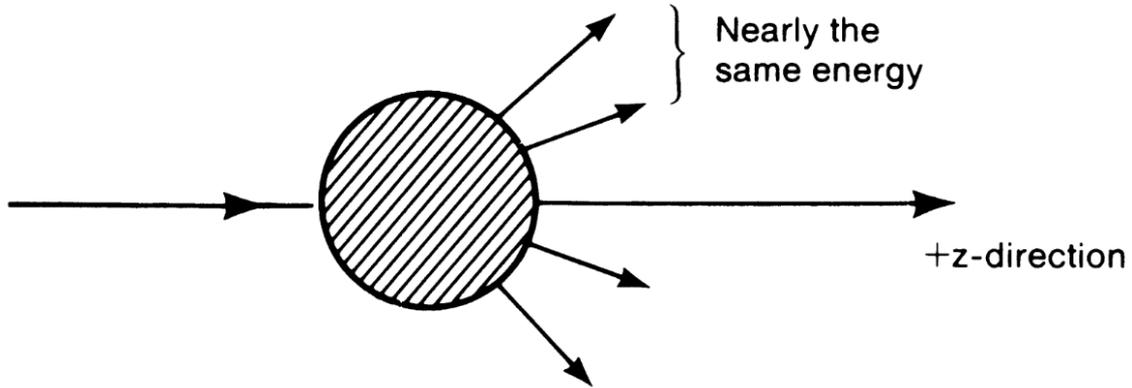
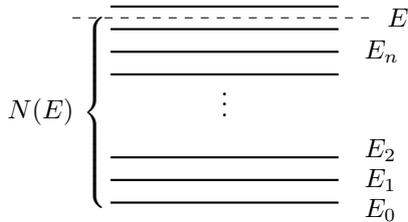


Figura 1.4: Dispersión elástica de una onda plana por un potencial de rango finito.

Figura 1.5: Niveles de energía  $E_n$ .

donde  $\rho(E) = dN(E)/dE$  es la densidad de estados. Observemos que podemos escribir

$$N(E) = \sum_n \Theta(E_n - E) \quad (1.86)$$

y entonces la densidad de estados resulta

$$\rho(E) = \sum_n \delta(E_n - E) \quad (1.87)$$

Para obtener la probabilidad de transición entre un estado  $i$  y los posibles estados finales  $n$  cercanos en energía, debemos sumar (integrar) sobre todos estos estados finales próximos en energía. Dado que la probabilidad sólo es apreciable par estados cercanos a  $n$  no nos equivocamos por mucho si sumamos sobre todos los estados finales y consideramos:

$$P_i(t) = \sum_n P_{i \rightarrow n}(t) \quad (1.88)$$

Para evaluar la suma, multiplicamos por

$$1 = \int dE \delta(E - E_n) \quad (1.89)$$

que nos permite reemplazar las energías  $E_n$  de las que depende el coeficiente  $c_n$  por la variable de integración  $E$ . Luego

$$P_i(t) = \sum_n P_{i \rightarrow n}(t) = \int dE_n \rho(E_n) |c_n(t)|^2 \quad (1.90)$$

Si tomamos ahora el caso de la perturbación constante a tiempos largos, reemplazamos (??) entonces

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \sum_n P_{i \rightarrow n}(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{2\pi t}{\hbar} \int dE_n \delta(E_n - E_i) |V_{ni}|^2 \quad (1.91)$$

$$= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{2\pi t}{\hbar} |V_{ni}|^2 \rho(E_i) \quad (1.92)$$

$$(1.93)$$

En este límite ya vimos que hay transiciones si la energía del estado final es igual a la del inicial. Finalmente escribimos

$$\sum_n P_{i \rightarrow n}(t) \equiv \Gamma_i t \quad (1.94)$$

donde

$$\Gamma_i = \frac{2\pi}{\hbar} \left[ |V_{ni}|^2 \rho(E_n) \right]_{E_n=E_i} \quad (1.95)$$

es la probabilidad de transición por unidad de tiempo.

### 1.6.6. Conexión adiabática

En (1.67) hemos supuesto que la interacción es “conectada” de repente en  $t_0 = 0$ . En muchas situaciones es más realista pensar que el potencial crece suavemente. Por ejemplo, si hacemos incidir un haz de luz sobre un átomo, el frente de onda al llegar no está perfectamente bien delineado y generalmente la amplitud demora un cierto tiempo para alcanzar su valor estacionario final. Durante ese tiempo los electrones del átomo pueden efectuar muchas rotaciones orbitales, de tal modo que la luz, con respecto al átomo es “conectada” lentamente ó adiabáticamente. Una manera de representar esa situación es escribir<sup>7</sup>

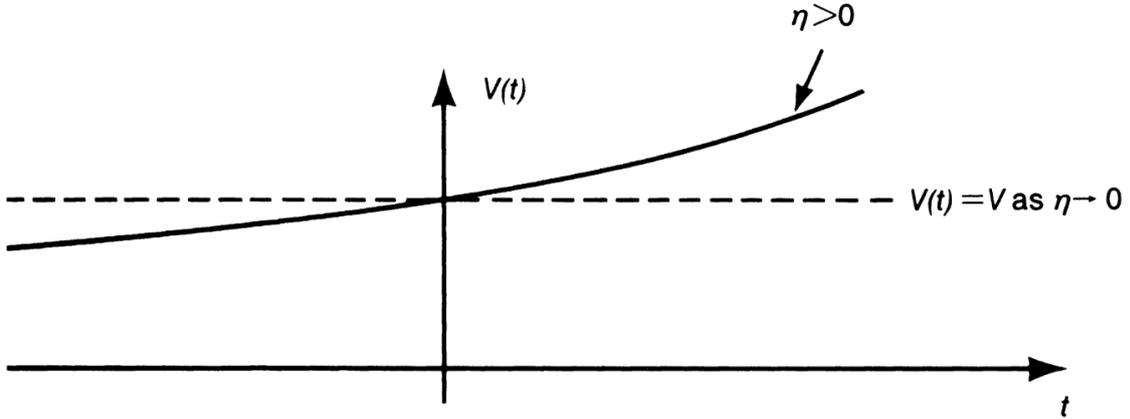
$$V(t) = V e^{\eta t} \quad (1.96)$$

donde  $\eta$  es una cantidad pequeña y positiva. Supondremos, además, que la transición tiene lugar en un tiempo tal que (ver la Figura 1.6)

$$-\eta^{-1} \lesssim t \lesssim \eta^{-1}. \quad (1.97)$$

---

<sup>7</sup>Es interesante desarrollar el formalismo con  $V(t) = V e^{-\eta|t|}$ , en lugar de (1.96). Nótese que conexión adiabática representa una herramienta matemática que genera los autoestados exactos del sistema a partir de los estados no perturbados.

Figura 1.6: Variación de  $V(t)$  en el caso adiabático.

Al final del cálculo hacemos  $\eta \rightarrow 0$  de tal modo que el potencial crezca muy lentamente.

De (1.63) tenemos

$$c_n^{(1)}(t) = -\frac{iV_{in}}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' e^{i\omega_{ni}t'} e^{\eta t'} \quad (1.98)$$

Para  $t \lesssim -\eta^{-1}$ ,  $e^{\eta t}$  se hace muy pequeño y podemos reemplazar  $t_0$  por  $-\infty$ , o sea

$$c_n^{(1)}(t) = -\frac{iV_{ni}}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' e^{i\omega_{ni}t'} e^{\eta t'} \quad (1.99)$$

Integrando esta última se tiene

$$c_n^{(1)}(t) = \frac{e^{\eta t + i\omega_{ni}t}}{\hbar(-\omega_{ni} + i\eta)} V_{ni} \quad (1.100)$$

y la probabilidad de transición es:

$$P_{i \rightarrow n}(t) = |c_n^{(1)}(t)|^2 = \frac{e^{2\eta t}}{(E_n - E_i)^2 + (\eta\hbar)^2} |V_{ni}|^2. \quad (1.101)$$

De la Figura 1.7 vemos que la forma de la probabilidad, en función de  $E_n$ , es muy parecida a la que tenía (1.68). El rango de energías finales es  $\Delta E \leq \eta\hbar$  y  $\eta^{-1}$  mide el tiempo durante el cual ha actuado el potencial.

Derivando (1.101) con respecto a  $t$ , obtenemos:

$$\Gamma_{i \rightarrow n}(t) = e^{2\eta t} \frac{2\eta}{(E_n - E_i)^2 + (\eta\hbar)^2} |V_{ni}|^2. \quad (1.102)$$

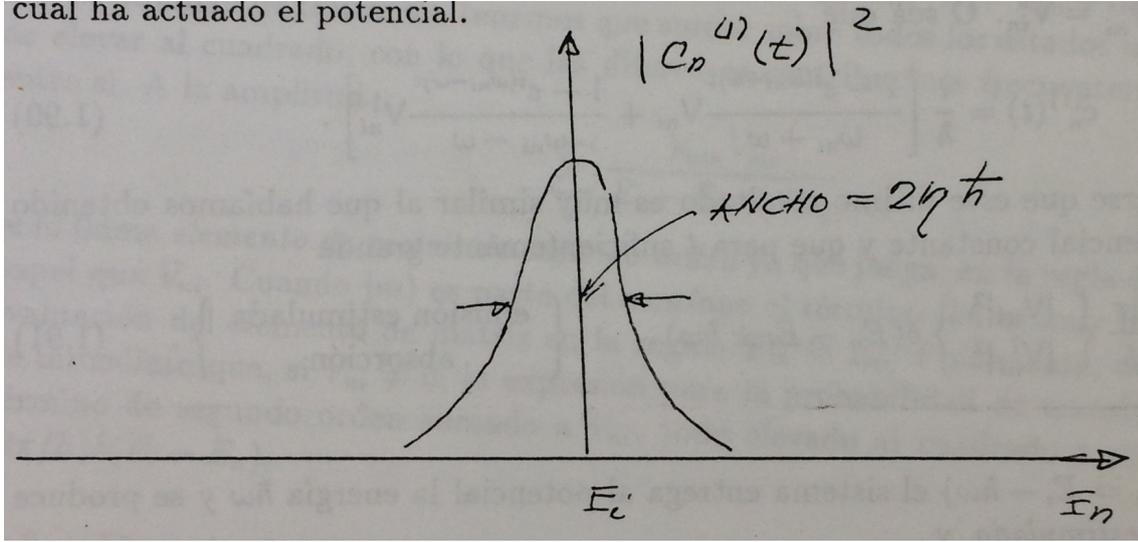


Figura 1.7: Probabilidad de transición en primer orden perturbativo para un potencial que es “conectado” adiabáticamente.

Tomando ahora el límite  $\eta \rightarrow 0$ , será  $e^{2\eta t} \rightarrow 1$  y

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \Gamma_{i \rightarrow n} = \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{2\eta}{(E_n - E_i)^2 + (\eta \hbar)^2} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_i - E_n) \quad (1.103)$$

que nos lleva al resultado (1.83) que habíamos obtenido antes cuando el potencial era “conectado” de repente. Vemos por lo tanto que la probabilidad de transición  $\Gamma(i \rightarrow n)$  no depende de los detalles de cómo actúa el potencial.

### 1.6.7. Dispersión por un potencial

Como ejemplo de la aplicación de regla de oro, consideramos el problema la dispersión de una partícula por un potencial  $V(\mathbf{r})$  de rango finito que se ilustra en la Figura 1.4. El estado inicial es una onda plana que se propaga según el eje  $z$ . Los estados finales también son ondas planas, que al ser la dispersión elástica poseen la misma energía que la onda incidente, pero se propagan –en general– en direcciones diferentes que la onda incidente. El Hamiltoniano no perturbado corresponde a una partícula libre y el potencial es tratado como una perturbación:

$$H = H_0 + V(r); \quad H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \quad (1.104)$$

$H_0$  depende solo del impulso  $\mathbf{p}$  y por lo tanto la onda plana

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \equiv \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} / \hbar} \quad (1.105)$$

que describe a la partícula es autofunción simultánea del impulso y de la energía con autovalores  $\mathbf{p}$  y  $\mathbf{p}^2/2m$ , respectivamente, y está normalizada como:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r} \psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{p}'}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{p}-\mathbf{p}')\cdot\mathbf{r}/\hbar} = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \quad (1.106)$$

Recordemos también que

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'); & \int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| &= 1 \\ \langle \mathbf{p} | \mathbf{p}' \rangle &= \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}'); & \int d\mathbf{p} |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p}| &= 1 \end{aligned} \quad (1.107)$$

Se suele introducir el impulso  $\mathbf{k}$  (en unidades de  $\hbar$ ) y el correspondiente ket

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}; \quad |\mathbf{k}\rangle = (\hbar)^{3/2}|\mathbf{p}\rangle \quad (1.108)$$

con:

$$\langle \mathbf{k} | \mathbf{k}' \rangle = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}'); \quad \int d\mathbf{k} |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}| = 1 \quad (1.109)$$

La función de onda asociada es:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \equiv \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \quad (1.110)$$

Es posible evitar la introducción de las autofunciones continuas y forzar al problema a tener un espectro discreto, lo que es conveniente para contar el número de estados. Esto se consigue encerrando a la partícula dentro de una caja grande pero finita de volumen  $\ell^3$  e imponiendo condiciones de contorno periódicas<sup>8</sup>

$$\psi(0, y, z) = \psi(\ell, y, z), \quad \text{etc.} \quad (1.111)$$

Las autofunciones para este problema de autovalores se obtiene fácilmente por medio de la separación de variables:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\ell^{3/2}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.112)$$

donde las componentes de  $\mathbf{k}$  están dadas por:

$$k_x = \frac{2\pi}{\ell} n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{\ell} n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{\ell} n_z, \quad (1.113)$$

---

<sup>8</sup>Dado que un sistema físico real está siempre en algún sentido localizado, la introducción de un contenedor con dimensiones suficientemente grandes, en comparación con con las que son relevantes para el sistema considerado, no afectará al sistema en forma significativa. Es decir que podemos tener dentro de una caja una "onda plana física", si la caja es muy grande en comparación con la longitud de onda de la partícula.

con  $n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  Si

$$k = |\mathbf{k}| = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} = \frac{2\pi}{\ell} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} \equiv \frac{2\pi}{\ell} n, \quad (1.114)$$

los autovalores de energía de los estados (1.110) son:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{2\pi n}{\ell} \right)^2 \quad (1.115)$$

Cada triplete de números enteros  $(n_x, n_y, n_z)$  corresponde a una onda plana o a un estado de la partícula en el espacio  $\mathbf{k} \equiv (k_x, k_y, k_z)$ . Notar que cuando  $\ell \rightarrow \infty$ ,  $k_x, k_y$  y  $k_z$  se transforman en variables continuas. Nos interesa saber el número de estados  $dN$  en el intervalo  $d\mathbf{k}$  y el problema de contarlos se reduce a contar el número de sitios en una red tridimensional en el espacio  $(n_x, n_y, n_z)$ . Será<sup>9</sup>:

$$dN = dn_x dn_y dn_z \equiv n^2 d\Omega dn = \left( \frac{\ell}{2\pi} \right)^3 k^2 dk d\Omega = \left( \frac{\ell}{2\pi} \right)^3 \frac{mk}{\hbar^2} dE d\Omega \quad (1.116)$$

y

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \left( \frac{\ell}{2\pi} \right)^3 \int k^2 dk d\Omega = \left( \frac{\ell}{2\pi} \right)^3 \int \frac{mk}{\hbar^2} dE d\Omega \quad (1.117)$$

$$\frac{1}{\ell^3} \sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \quad (1.118)$$

Vamos a evaluar ahora la probabilidad de transición  $d\Gamma$  dentro de un pequeño ángulo sólido  $d\Omega'$ :

$$d\Gamma_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}' \text{ en } d\Omega'} \Gamma_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'}; \quad \Gamma_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}}). \quad (1.119)$$

De (1.110)

$$\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle = \int d\mathbf{r} \frac{e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}}}{\ell^{3/2}} V(\mathbf{r}) \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{\ell^{3/2}} = \frac{1}{\ell^3} \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} = \frac{V_{\mathbf{k} - \mathbf{k}'}}{\ell^3} \quad (1.120)$$

donde  $V_{\mathbf{k}' - \mathbf{k}}$  es la transformada de Fourier de  $V(\mathbf{r})$ . Haciendo la sustitución

$$\sum_{\mathbf{k}' \text{ en } d\Omega'} \rightarrow d\Omega' \int_0^\infty \left( \frac{\ell}{2\pi} \right)^3 \frac{mk}{\hbar^2} dE. \quad (1.121)$$

obtenemos de (1.119):

$$d\Gamma_{\mathbf{k}} = \frac{d\Omega'}{\ell^3} \frac{mk}{4\pi^2 \hbar^3} |V_{\mathbf{k}' - \mathbf{k}}|^2, \quad (1.122)$$

<sup>9</sup>Esto equivale a tomar un estado por cubo  $d\mathbf{r}d\mathbf{p}/(2\pi\hbar)^3$  en el espacio de las fases.

donde  $\mathbf{k}'$  es un vector en  $d\Omega'$  de longitud  $k$ . Dividiendo finalmente por el flujo de partículas incidentes  $\hbar k/m\ell^3$  se obtiene la sección eficaz<sup>10</sup>:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega'} = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4} |V_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}}|^2 \quad (1.123)$$

## 1.7. Transiciones de segundo orden

Puede darse que, por alguna regla de selección, los elementos de matriz  $V_{ni}(t)$  se anulen para todo  $t$ . En tal situación no podemos tener transiciones de primer orden entre los estados  $|i\rangle$  y  $|n\rangle$ . Es posible, sin embargo, que la transición ocurra en un orden superior. Vamos a estudiar en detalles el segundo orden perturbativo, suponiendo que el potencial es “conectado” lentamente. De (1.29) tenemos

$$c_n^{(2)}(t) = \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \sum_m \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' e^{i\omega_{nm}t' + \eta t'} V_{nm} e^{i\omega_{mi}t'' + \eta t''} V_{mi} \quad (1.124)$$

Haciendo  $t_0 \rightarrow -\infty$  en las integrales sobre  $t'$  y  $t''$  resulta [ver (1.100)]

$$c_n^{(2)}(t) = \frac{e^{2\eta t + i\omega_{ni}t}}{\hbar(-\omega_{ni} + i2\eta)} \sum_m \frac{V_{nm}V_{mi}}{\hbar(-\omega_{mi} + i\eta)} \quad (1.125)$$

Para calcular la probabilidad de transición podemos directamente tomar el cuadrado de esta expresión, ya que  $V_{ni} = 0$ . Si aquí también suponemos que  $|n\rangle$  está en el continuo, luego de derivar, llegamos a la versión de la **Regla de Oro en segundo orden perturbativo**

$$\Gamma_{i \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_m \frac{V_{nm}V_{mi}}{E_i - E_m + i\hbar\eta} \right|^2 \delta(E_i - E_n) \quad (1.126)$$

donde el límite  $\eta \rightarrow 0$  se da por sobreentendido.

Podemos interpretar este resultado diciendo que el sistema hace una transición “prohibida” o virtual de  $|i\rangle$  a  $|n\rangle$  en dos pasos. Primero va de  $|i\rangle$  a un estado intermedio  $|m\rangle$  (que no necesita tener la misma energía que  $|i\rangle$ ) para pasar luego de  $|m\rangle$  a  $|n\rangle$ . La amplitud de esta transición doble es proporcional a  $V_{nm}V_{mi}/(E_i - E_m + i\hbar\eta)$ . Para evaluar la probabilidad de transición tenemos que sumar sobre todos los estados intermedios antes de elevar al cuadrado, con lo que las diferentes contribuciones frecuentemente interfieren entre sí. A la amplitud

$$\sum_m \frac{V_{nm}V_{mi}}{E_i - E_m + i\hbar\eta} \quad (1.127)$$

<sup>10</sup>La densidad de las de partículas incidentes es  $\ell^{-3}$  (una partícula en el volumen  $\ell^3$ ) y su velocidad es  $\hbar k/m$ .

se la llama *elemento de matriz de segundo orden* ya que juega, en la regla de oro, el mismo papel que  $V_{ni}$ . Cuando  $|m\rangle$  es parte del continuo el término  $i\hbar\eta$  es muy importante en la evaluación del elemento de matriz en la región  $E_m \approx E_i$ . Finalmente, de (1.51), vemos de inmediato que, si  $V_{ni} \neq 0$ , la expresión para la probabilidad de transición contiene el término de segundo orden sumado a  $V_{ni}$ , todo elevado al cuadrado y multiplicado por  $(2\pi/\hbar)\delta(E_i - E_n)$ .

## 1.8. Decaimiento del estado inicial

Hasta aquí nos hemos ocupado de la evolución temporal de las amplitudes  $c_n(t)$  con  $n \neq i$ . La pregunta que surge naturalmente es: ¿qué ocurre con la amplitud  $c_i(t)$ ? De (1.29) tenemos

$$i\hbar\dot{c}_i(t) = V_{ii}(t)c_i(t) + \sum_{n \neq i} V_{in}(t)e^{i\omega_{in}t}c_n(t) \quad (1.128)$$

que luego de dividir por  $c_i(t)$  nos conduce a

$$i\hbar\frac{d}{dt} \ln c_i(t) = V_{ii} + \sum_{n \neq i} V_{in}e^{i\omega_{in}t}c_n(t)/c_i(t) \quad (1.129)$$

Haciendo, del lado derecho, las aproximaciones:  $c_n(t) \approx c_n^{(1)}(t)$ ;  $c_i(t) \approx 1$ , y usando el potencial (1,96) y  $c_n^{(1)}(t)$  dado por (1,100), se tiene

$$i\hbar\frac{d}{dt} \ln c_i(t) = V_{ii}e^{\eta t} + \sum_{n \neq i} \frac{|V_{in}|^2 e^{2\eta t}}{\hbar(-\omega_{ni} + i\eta)} \quad (1.130)$$

que para  $\eta \rightarrow 0$  (o sea reemplazando  $e^{\eta t}$  y  $e^{2\eta t}$  por 1) lleva a

$$i\hbar\frac{d}{dt} \ln c_i(t) = \Delta_i; \quad \Delta_i = V_{ii} + \sum_{n \neq i} \frac{|V_{in}|^2}{E_i - E_n + i\eta\hbar} \quad (1.131)$$

Luego

$$c_i(t) = e^{-i\Delta_i t/\hbar}; \quad |i(t)\rangle_I = e^{-i\Delta_i t/\hbar}|i\rangle \quad (1.132)$$

Cuando los estados  $|n\rangle$  son discretos, y el estado  $|i\rangle$  no está degenerado, el término  $i\eta\hbar$  no tiene ningún efecto en el límite  $\eta \rightarrow 0$ . En esta situación  $\Delta_i$  es precisamente la expresión para el corrimiento de energía, en segundo orden perturbativo, producido por una perturbación estacionaria  $V$ .

Comparando

$$|i(t)\rangle_S = e^{-i(E_i + \Delta_i)t/\hbar}|i\rangle \quad (1.133)$$

con el ket no perturbado (para  $V(t) = 0$ ),  $|i, t_0; t\rangle_S = e^{-iE_i t/\hbar}|i\rangle$ , podemos concluir que, al conectar el potencial muy lentamente y cuando el espectro es discreto, los autoestados de  $H_0$  se transforman adiabáticamente en autovalores de  $H_0 + V(t)$ . Es decir que la teoría de perturbaciones estacionarias pueden ser consideradas como un caso especial de la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo.

Supongamos ahora que el estado  $|n\rangle$  es uno de los niveles del continuo con  $E_n \approx E_i$ . En tal caso la sumatoria en (1.131) hay que interpretarla como una integral, o sea:  $\sum_{n \neq i} \rightarrow \int dE_n \rho(E_n)$ , como se había hecho antes. Recordando, además, que

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{x + i\epsilon} = \text{Pr} \frac{1}{x} - i\pi\delta(x) \quad (1.134)$$

podemos reescribir (1.131) en la forma

$$\text{Re}(\Delta_i) = V_{ii} + \text{Pr} \int dE_n \rho(E_n) \frac{|V_{in}|^2}{E_i - E_n}, \quad (1.135)$$

$$\text{Im}(\Delta_i) = -\frac{\hbar\Gamma_i}{2} \quad (1.136)$$

con  $\Gamma_i$  dado por (??). En lugar de (1.133) tendremos

$$|i(t)\rangle_S = e^{-i[E_i + \text{Re}(\Delta_i)]t/\hbar} e^{-\Gamma_i t/2} |i\rangle \quad (1.137)$$

Podemos interpretar este resultado diciendo que la perturbación produce:

1. Un desplazamiento del nivel original de  $E_i$  a  $E_i + \text{Re}(\Delta_i)$ , como en el caso discreto, y
2. Una transición de  $|i\rangle$  a  $|n\rangle$  con la probabilidad de transición por unidad de tiempo igual a  $\Gamma_i$ .

También vemos que  $\Gamma_i$  caracteriza el decaimiento exponencial del estado inicial<sup>11</sup>.

Es interesante verificar la conservación de la probabilidad a segundo orden en  $V$  (para  $t$  pequeño). Como

$$c_i(t) = e^{-i\text{Re}(\Delta_i)t/\hbar} e^{-\Gamma_i t/2}, \quad (1.138)$$

será  $|c_i(t)|^2 = e^{-\Gamma_i t} \approx 1 - \Gamma_i t$ . Luego

$$|c_i(t)|^2 + \sum_{n \neq i} |c_n(t)|^2 \approx 1 - \Gamma_i t + \Gamma_i t = 1. \quad (1.139)$$

Es decir que la probabilidad de hallar el sistema en cualquiera de los estados, incluyendo el inicial, es igual a 1. Nótese también que  $1/\Gamma_i$  es la vida media del estado  $|i\rangle$ .

<sup>11</sup>Se puede decir que el estado  $|i, t_0; t\rangle_S$  tiene una energía compleja igual a  $\tilde{E}_i = E_i + \text{Re}(\Delta_i) - i\hbar\Gamma_i/2$ .

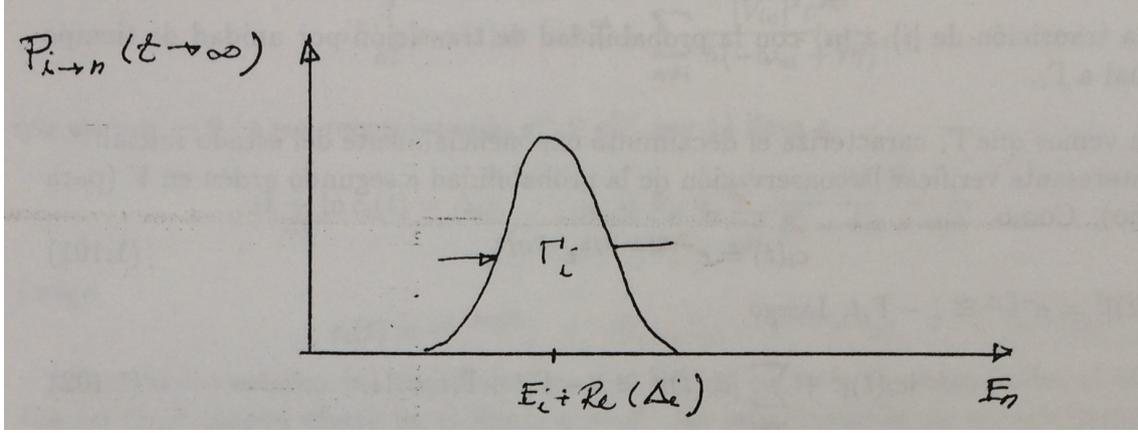


Figura 1.8: Forma de la distribución en energía de los estados finales una vez que haya decaído el estado inicial.

Vamos a mencionar finalmente la distribución en energía de los estados finales, una vez que el estado inicial haya decaído; es decir para  $t \gg 1/\Gamma_i$ <sup>12</sup>. Con tal fin primero obtendremos una nueva aproximación para las amplitudes  $c_n(t)$ , haciendo de nuevo uso de la ecuación de movimiento (1.29). Pero en lugar de poner del lado izquierdo  $c_n(t) \equiv c_n^{(0)}(t) = \langle n|i \rangle = \delta_{ni}$ , como se hizo para llegar al resultado (1.63), usaremos  $c_n(t) = c_n^{(0)}(t) = \langle n|i \rangle = \delta_{ni}$ , con los  $c_i(t)$  dado por (1.122). Para un potencial constante resulta

$$c_n(t) = \frac{-i}{\hbar} V_{ni} \int_0^t dt' e^{i\omega_{ni}t'} c_i(t') \quad (1.140)$$

$$= V_{ni} \frac{1 - e^{-\Gamma_i t/2} e^{i[E_n - E_i - \text{Re}(\Delta_i)]t/\hbar}}{E_n - E_i - \text{Re}(\Delta_i) + i\Gamma_i/2} \quad (1.141)$$

que para  $t \gg 1/\Gamma_i$  conduce a<sup>13</sup>:

$$P_{i \to n}(t \rightarrow \infty) = \frac{|V_{ni}|^2}{[E_n - E_i - \text{Re}(\Delta_i)]^2 + \Gamma_i^2/4} \quad (1.142)$$

La distribución en energía de los estados finales,  $P_{i \to n}(t \rightarrow \infty)$ , está representada en la Figura 1.8. Vemos que el máximo está en  $E_n = E_i - \text{Re}(\Delta_i)$  y que tiene forma Lorentziana con un ancho igual a  $\Gamma_i$ .

<sup>12</sup>La descripción cuántica de estados inestables que se presenta aquí fué desarrollada originalmente por Wigner y Weisskopf en 1930.

<sup>13</sup>Antes, con  $c_n^{(0)}(t) = \delta_{ni}$ , habíamos obtenido:  $c_n(t) = V_{ni} (1 - e^{i(E_n - E_i)t/\hbar}) / (E_n - E_i)$

## 1.9. Interacción del campo electromagnético clásico con un sistema de partículas cargadas

Consideremos un sistema de partículas cargadas, por ejemplo electrones, contenidos en cierta región del espacio en interacción con una onda electromagnética clásica. Los campos  $\phi$  y  $\mathbf{A}$  se consideran *externos* y obedecen las ecuaciones clásicas de Maxwell. En la aproximación semiclásica que utilizaremos las partículas en cuestión no son fuentes para esos campos, y dentro del volumen de nuestro sistema, a efectos de las ecuaciones de Maxwell, podemos considerar que las fuentes son nulas. Es conveniente además trabajar en el *gauge* transversal de Coulomb en el cual

$$\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (1.143)$$

y  $\phi(\mathbf{r}, t) = 0$  en ausencia de cargas<sup>14</sup> En este gauge, y en ausencia de cargas y corrientes, las ecuaciones de Maxwell se reducen a la ecuaciones de onda,

$$\square^2 \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \equiv \left( \nabla^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (1.145)$$

cuya solución es la onda plana

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = a\epsilon e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-i\omega t} + a^* \epsilon^* e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}+i\omega t} \quad (1.146)$$

con frecuencia

$$\omega = ck \quad (1.147)$$

mientras que el vector de polarización  $\lambda$ , para satisfacer (1,143), tiene que ser tal que:

$$\epsilon \cdot \mathbf{k} = 0, \quad (1.148)$$

es decir, la onda debe ser transversal. Siempre podemos elegir  $|\epsilon|^2 = 1$ .<sup>15</sup> La amplitud  $a$  es una constante y como el potencial vector tiene que ser real tenemos que agregar al primer término en (1.146) su complejo conjugado.

<sup>14</sup>En el *gauge* transversal de Coulomb:  $\nabla^2 \phi(\mathbf{r}, t) = -4\pi\rho(\mathbf{r}, t)$ , que tiene como solución el potencial instantáneo de Coulomb

$$\phi(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (1.144)$$

<sup>15</sup>Para una polarización lineal  $\epsilon$  es real y  $\epsilon_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\check{x} \pm i\check{y})$  corresponde a una polarización circular derecha (+) o izquierda (-). Notemos también que si  $\epsilon = \epsilon_+$ , será  $\epsilon^* = \epsilon_-$ , como que:

$$\epsilon_{\pm} \cdot \epsilon_{\pm}^* = 1; \quad \epsilon_{\pm} \cdot \epsilon_{\pm} = \epsilon_{\pm}^* \cdot \epsilon_{\pm}^* = 0 \quad (1.149)$$

Los campos eléctricos y magnéticos se obtienen a partir de  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  en la forma:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t). \quad (1.150)$$

La densidad de la energía de la radiación radiación es

$$U(\mathbf{r}, t) = \frac{\mathbf{E}^2(\mathbf{r}, t) + \mathbf{B}^2(\mathbf{r}, t)}{8\pi} \quad (1.151)$$

que para la onda (1.146) resulta:

$$U = \frac{\omega^2}{2\pi c^2} \left[ |a|^2 - \text{Re} \left( a^2 \epsilon^2 e^{2i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - 2i\omega t} \right) \right] \quad (1.152)$$

El último término oscila con el tiempo y su promedio es nulo para un período. Luego

$$U = \frac{\omega^2}{2\pi c^2} |a|^2 \quad (1.153)$$

Lo mismo ocurre con el vector de Poynting (flujo de energía: energía transportada por unidad de área y de tiempo):

$$\mathbf{P} = \frac{c}{4\pi} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \check{\mathbf{k}} c U = \check{\mathbf{k}} \frac{\omega^2}{2\pi c} |a|^2, \quad (1.154)$$

que se propaga en la dirección  $\check{\mathbf{k}}$  con la velocidad  $c$ .

Consideremos el Hamiltoniano de un sistema de  $N$  partículas cargadas de masa  $m$  y carga  $e^{16}$  en un campo electromagnético, representado por el potenciales  $(\phi, \mathbf{A})^{17}$ :

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \left[ \mathbf{p}_i - \frac{e\mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t)}{c} \right]^2 + \sum_{i=1}^N e\phi(\mathbf{r}_i, t). \quad (1.155)$$

Enfaticemos que si bien las partículas son objetos cuánticos ya que sus posiciones y momentos están representadas por operadores  $\mathbf{r}_i$  y  $\mathbf{p}_i$ , el campo electromagnético es clásico, es decir, obedece las ecuaciones clásicas de Maxwell. No obstante, las cantidades  $\mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t)$  y  $\phi(\mathbf{r}_i, t)$  en la expresión anterior son operadores por depender de las posiciones y momentos de las partículas.

Vamos a utilizar además una aproximación en la que  $\mathbf{A}$  es pequeño y quedarnos con el término lineal en el potencial vector, de manera que si denotamos

$$H_0 = \sum_i^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \quad (1.156)$$

<sup>16</sup>El electron posee carga  $e < 0$ .

<sup>17</sup>Se podría incluir también un potencial  $U$  que describiera a todos los demás potenciales que ve la partícula, por ejemplo, los que mantienen al sistema en un volumen finito, o si se tratara de electrones en átomos, las interacción Coulombianas con el núcleo atómico, o entre electrones.

entonces el Hamiltoniano de interacción se escribe

$$V(t) = \frac{1}{2m} \left[ \mathbf{p}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) \right]^2 - H_0 \quad (1.157)$$

$$= - \sum_i \frac{e}{2mc} [\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) + \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) \cdot \mathbf{p}_i] + \mathcal{O}(A^2) \quad (1.158)$$

$$= - \int d\mathbf{r} \frac{e}{2mc} \sum_i [\mathbf{p}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \mathbf{p}_i] \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) + \mathcal{O}(A^2) \quad (1.159)$$

$$= - \int d\mathbf{r} \mathbf{j}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad (1.160)$$

donde hemos definido el operador corriente en la forma

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\mathbf{p}_i}{m} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \frac{\mathbf{p}_i}{m} \right] \quad (1.161)$$

Este operador es la suma de términos que representan la velocidad de las partículas multiplicadas por los operadores densidad  $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ . Debido a la forma simétrica de (1.161),  $\mathbf{j}(\mathbf{r})$  es un operador hermítico. Observemos que  $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) \neq \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) \cdot \mathbf{p}$ , y lo mismo vale para ambos términos en la corriente. Solo en el *gauge* transversal de Coulomb, para el cual vale (1.143), tendremos que  $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{p}$ . Nótese además que en la ecuación (1.160)  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  no es más un operador ya que todos los operadores de posición  $\mathbf{r}_i$  están contenidos en  $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ <sup>18</sup>.

### 1.9.1. Absorción de la luz

Para fuentes luminosas usuales los campos eléctricos generados por  $\mathbf{A}$  son generalmente pequeños comparados con los campos atómicos ( $\sim e/a_0^2$ ). En esta situación el efecto del término  $\rho \mathbf{A}^2$ , de segundo orden en  $\mathbf{A}$ , es pequeño comparado con el

<sup>18</sup>Un desarrollo similar permite escribir al término escalar en la forma

$$\sum_{i=1}^N e\phi(\mathbf{r}_i, t) = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}, t), \quad (1.162)$$

donde

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (1.163)$$

se interpreta como la densidad de partículas, ya que

$$\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = N. \quad (1.164)$$

y  $\phi$  es ahora una función clásica.

efecto de  $\mathbf{j} \cdot \mathbf{A}$  y podemos despreciarlo en el cálculo de la absorción de la luz por un sistema de partículas cargadas, tales como átomos. En tal caso:

$$V(t) = -\frac{e}{c} \int d\mathbf{r} \mathbf{j}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad (1.165)$$

Si representamos a  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  por una ondas planas como en (1.146) el potencial resulta

$$V(t) = -\frac{e}{c} \left( a \mathbf{j}_{-\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{\epsilon} e^{-i\omega t} + a^* \mathbf{j}_{\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{\epsilon}^* e^{i\omega t} \right) \quad (1.166)$$

donde

$$\mathbf{j}_{\mathbf{k}} \equiv \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{j}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left( \frac{\mathbf{p}_i}{m} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \frac{\mathbf{p}_i}{m} \right). \quad (1.167)$$

son los operadores. Vamos a calcular ahora la probabilidad de que un haz de luz, representado por (1.146), sea absorbido por un átomo que está en el estado  $|i\rangle$ .

Vemos de inmediato que cada sumando de  $V(t)$  es de la forma (1.71) con

$$\begin{aligned} -\frac{e}{c} a^* \mathbf{j}_{\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{\epsilon}^* &\rightarrow V \\ -\frac{e}{c} a \mathbf{j}_{-\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{\epsilon} &\rightarrow V^\dagger \end{aligned} \quad (1.168)$$

Luego, podemos utilizar los resultados (1.75) y (1.76), que para tiempos grandes nos devuelven

$$\Gamma_{i \rightarrow n}^{\text{abs}}(\mathbf{k}\boldsymbol{\epsilon}) = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \frac{e^2}{c^2} |a|^2 |\langle n | \mathbf{j}_{\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{\epsilon}^* | i \rangle|^2 \quad (1.169)$$

En general la radiación no es monocromática (con una única  $\omega$ ) sino una mezcla incoherente de ondas con distintos  $\boldsymbol{\epsilon}$ ,  $\mathbf{k}$  y  $\omega$ . Supongamos entonces una superposición de ondas planas de la forma (1.146) donde cada modo posee su propia amplitud. Supondremos que el haz es incoherente de tal modo de que no exista ninguna correlación entre las diferentes componentes de Fourier del haz. Por ejemplo, la luz emitida por un gas caliente, tal como el vapor de mercurio, resulta de las contribuciones de todos los átomos del gas, entere cuyas componentes no hay ningún tipo de correlación. (Se dice que la *distribución de fases es al azar*.) En esta situación podemos calcular el efecto de cada una de las componentes de Fourier del haz incidente por separado y luego sumar sobre todas las contribuciones. (No hay efectos de interferencia en la interacción de la luz con el átomo.)

Sumando ahora sobre todos los modos  $\{\mathbf{k}\boldsymbol{\epsilon}\}$  obtenemos:

$$\Gamma_{i \rightarrow n}^{\text{abs}} = \frac{1}{V} \frac{e^2}{c^2} \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}\boldsymbol{\epsilon}} |a_{\mathbf{k}\boldsymbol{\epsilon}}|^2 |\langle n | \mathbf{j}_{\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{\epsilon}^* | i \rangle|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \quad (1.170)$$

Transformando la suma sobre  $\mathbf{k}$  en una integral, como se hizo en (1.117),

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} = \int \frac{k^2 dk d\Omega}{(2\pi)^3} = \int \frac{\omega^2 d\omega d\Omega}{(2\pi c)^3}, \quad (\omega = ck) \quad (1.171)$$

realizando la integral en  $\omega$  resulta:

$$\Gamma_{i \rightarrow n}^{\text{abs}} = \frac{2\pi e^2}{\hbar^2 c^2} \frac{\omega^2}{(2\pi c)^3} \int d\Omega \sum_{\epsilon} |\langle n | \mathbf{j}_{\mathbf{k}} \cdot \epsilon^* | i \rangle|^2 |a_{\mathbf{k}\epsilon}|^2 \quad (1.172)$$

donde ahora  $\hbar\omega = E_n - E_i$ .

Supongamos ahora que la luz incidente está polarizada según  $\epsilon$  y que está comprendida dentro de un ángulo sólido  $d\Omega$ . De (1.172) la correspondiente probabilidad de transición será:

$$\begin{aligned} \Gamma_{i \rightarrow n}^{\text{abs}}(\epsilon) &= \frac{2\pi e^2}{\hbar^2 c^2} \frac{\omega^2}{(2\pi c)^3} d\Omega |\langle n | \mathbf{j}_{\mathbf{k}} \cdot \epsilon^* | i \rangle|^2 |a_{\mathbf{k}\epsilon}|^2 \\ &= \frac{(2\pi)^2 e^2}{\hbar^2 \omega^2 c} |\langle n | \mathbf{j}_{\mathbf{k}} \cdot \epsilon^* | i \rangle|^2 I(\omega), \end{aligned} \quad (1.173)$$

donde

$$I(\omega) = d\Omega \frac{\omega^4}{(2\pi c)^4} |a_{\mathbf{k}\epsilon}|^2. \quad (1.174)$$

Es fácil ver que  $I(\omega)$  es la intensidad de la luz incidente por unidad de frecuencia. En efecto, según (1.154), el flujo de energía transportada es:

$$\frac{c}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\omega^2}{2\pi c^2} |a_{\mathbf{k}\epsilon}|^2 = d\Omega \int d\omega \frac{\omega^4}{(2\pi c)^4} |a_{\mathbf{k}\epsilon}|^2 = \int d\omega I(\omega) \quad (1.175)$$

De una forma análoga se obtiene que la probabilidad de transición por unidad tiempo, inducida por el haz incidente desde el estado inicial  $|n\rangle$  al estado final  $|i\rangle$ , es

$$\Gamma_{i \rightarrow n}^{\text{em.ind}}(\epsilon) = \frac{(2\pi^2) e^2}{\hbar^2 \omega^2 c} |\langle i | \mathbf{j}_{-\mathbf{k}} \cdot \epsilon | n \rangle|^2 I(\omega) \quad (1.176)$$

siendo aquí también  $\omega = (E_n - E_i) / \hbar$ . Notemos que, como

$$\langle i | \mathbf{j}_{-\mathbf{k}} \cdot \epsilon | n \rangle = \langle i | (\mathbf{j}_{\mathbf{k}} \cdot \epsilon^*)^\dagger | n \rangle = \langle n | \mathbf{j}_{\mathbf{k}} \cdot \epsilon^* | i \rangle^*, \quad (1.177)$$

será

$$\Gamma_{i \rightarrow n}^{\text{abs}} = \Gamma_{n \rightarrow i}^{\text{em.ind}} \quad (1.178)$$

o también

$$\Gamma_{i \rightleftharpoons n} = \frac{1}{V} \frac{e^2}{c^2} \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}\epsilon} |a_{\mathbf{k}\epsilon}|^2 |\langle n | \mathbf{j}_{\mathbf{k}} \cdot \epsilon^* | i \rangle|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \left\{ \begin{array}{l} \text{absorción} \\ \text{emisión estimulada} \end{array} \right\} \quad (1.179)$$

En un proceso de absorción el sistema absorbe un fotón de energía  $\hbar\omega = E_n - E_i$ . La energía ganada por el átomo es compensada por la correspondiente pérdida de energía del campo electromagnético. Análogamente en un proceso de emisión la energía del sistema disminuye en  $\hbar\omega = E_n - E_i$ , debido a la emisión de un fotón, y la energía del campo aumenta en la misma cantidad. Se dice que la emisión es estimulada o inducida ya que la probabilidad de que esto ocurra es proporcional a la intensidad de la radiación aplicada. Cada fotón en el haz incidente de frecuencia  $\omega$  tiene una energía  $\hbar\omega$ . Luego la energía total del haz incidente es:

$$\mathcal{E} = \sum_{\mathbf{k}\epsilon} \hbar\omega n_{\mathbf{k}\epsilon} \quad (1.180)$$

donde  $n_{\mathbf{k}\epsilon}$  es el número de fotones en el modo  $\{\mathbf{k}\epsilon\}$  del haz incidente. Comparando esta última expresión con la energía del campo electromagnético

$$\mathcal{E} = \sum_{\mathbf{k}\epsilon} \frac{\omega^2}{2\pi c^2} |a_{\mathbf{k}\epsilon}|^2 \quad (1.181)$$

vemos que la amplitud  $a_{\mathbf{k}\epsilon}$  está relacionada con el número de fotones por

$$|a_{\mathbf{k}\epsilon}|^2 = \frac{2\pi\hbar c^2}{\omega} n_{\mathbf{k}\epsilon} \quad (1.182)$$

Luego en lugar de (1.179) podemos escribir

$$\Gamma_{i \rightleftharpoons n} = \sum_{\mathbf{k}\epsilon} \frac{4\pi^2 e^2}{\omega V} n_{\mathbf{k}\epsilon} |\langle n | \mathbf{j}_{\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{\epsilon}^* | i \rangle|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \quad (1.183)$$

Por medio de  $n_{\mathbf{k}\epsilon}$  podemos expresar solamente la magnitud de  $a_{\mathbf{k}\epsilon}$  y no su fase. Notemos también que suponer que el haz incidente es incoherente es equivalente a no tener ninguna información sobre las fases relativas de las diferentes  $a_{\mathbf{k}\epsilon}$ . Calcular los efectos de cada una de las componentes de Fourier y luego sumar sobre las diferentes componentes es equivalente a promediar sobre todas las posibles fases de los  $a_{\mathbf{k}\epsilon}$ . Es decir que para especificar un haz incoherente basta dar el número de fotones en cada modo  $\{\mathbf{k}\epsilon\}$ . En otras palabras, sí lo único que sabemos sobre un haz son los números  $n_{\mathbf{k}\epsilon}$ , no tenemos ninguna información sobre las fases entre las diferentes componentes de Fourier del haz<sup>19</sup>.

La probabilidad de transición total por unidad de tiempo producida por un haz de  $n_{\mathbf{k}\epsilon}$  fotones incidentes será, de (1.183)

$$\Gamma_i^{\text{abs}}(\boldsymbol{\epsilon}; \omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\omega c} \frac{c n_{\mathbf{k}\epsilon}}{V} \sum_n |\langle n | \mathbf{j}_{\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{\epsilon}^* | i \rangle|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \quad (1.184)$$

<sup>19</sup>En una descripción cuántica completa de la radiación, los  $n_{\mathbf{k}\epsilon}$  y las fases de  $a_{\mathbf{k}\epsilon}$  son cantidades complementarias (como el impulso y la posición) y cuanto mejor especificamos a una de ellas tanto menos información tenemos sobre la otra.

Dado que  $n_{\mathbf{k}\epsilon}/V$  es la densidad de fotones,  $cn_{\mathbf{k}\epsilon}/V$  es el flujo de fotones incidentes. El cociente entre  $\Gamma_i^{\text{abs}}(\omega)$  y este flujo define la sección eficaz de absorción,

$$\sigma_i^{\text{abs}}(\epsilon; \omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\omega c} \sum_n |\langle n | \mathbf{j}_{\mathbf{k}} \cdot \epsilon^* | i \rangle|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \quad (1.185)$$

que, además de depender de la frecuencia, depende de la dirección y polarización de la radiación.

## 1.10. Aproximación dipolar eléctrica

Si bien en la sección anterior consideramos un sistema de electrones libres acoplado a un campo electromagnético, podemos extrapolar los resultados a problemas más generales. La aproximación dipolar eléctrica se basa en el hecho de que la energía del campo de radiación  $\hbar\omega = \hbar ck$  tiene que ser comparable, en magnitud, con la separación entre los niveles del sistema irradiado por el campo electromagnético. En un sistema atómico tendrá que satisfacerse:

$$\hbar\omega \sim \frac{Ze^2}{a_0/Z} \approx \frac{Ze^2}{R_{\text{átomo}}} \quad (1.186)$$

Esto conduce a:

$$k = \frac{\omega}{c} \sim \frac{Ze^2}{\hbar c R_{\text{átomo}}} = \frac{Z}{137 R_{\text{átomo}}} \quad (1.187)$$

o sea

$$k R_{\text{átomo}} = R_{\text{átomo}}/\lambda \sim Z/137, \quad (1.188)$$

donde  $\lambda = 1/k$  es la longitud de onda del campo de radiación. Si ahora expandimos la exponencial  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  en la integral (1.167) con respecto a la posición del núcleo atómico  $\mathbf{r}_0 = 0$ , i.e.,

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \dots \quad (1.189)$$

por lo menos para átomos livianos ( $Z/137 \ll 1$ ) será

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \lesssim k R_{\text{átomo}} \ll 1 \quad (1.190)$$

Obtendremos por lo tanto resultados razonables si hacemos  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \approx 1$ , que es la *aproximación dipolar*. Resulta, entonces,

$$\langle n | \mathbf{j}_{\mathbf{k}} | i \rangle = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \langle n | \mathbf{j}(\mathbf{r}) | i \rangle \approx \int d\mathbf{r} \langle n | \mathbf{j}(\mathbf{r}) | i \rangle = \langle n | \mathbf{j}_0 | i \rangle \quad (1.191)$$

donde

$$\mathbf{j}_0 = \frac{\mathbf{P}}{m} = \frac{1}{-ei\hbar} [\mathbf{d}, H_0]. \quad (1.192)$$

Aquí,  $\mathbf{P} = \sum_i \mathbf{p}_i$  es el operador de impulso total,  $H_0$  es el Hamiltoniano del átomo en ausencia de la radiación [ver (1.156)] y  $\mathbf{d} = -e \sum_i \mathbf{r}_i$  es el operador del momento dipolar eléctrico.

Luego, como  $\hbar\omega = E_n - E_i$ , en la aproximación dipolar será:

$$\langle n | \mathbf{j}_{\mathbf{k}} | i \rangle \approx \frac{i\omega}{-e} \mathbf{d}_{ni}; \quad \mathbf{d}_{ni} = \langle n | \mathbf{d} | i \rangle \quad (1.193)$$

donde  $\mathbf{d}_{ni}$  es el elemento de matriz no-diagonal del *momento dipolar eléctrico*. La sección eficaz es ahora

$$\sigma_i^{\text{abs;dip}}(\lambda; \omega) = \frac{(2\pi)^2 \omega}{c} \sum_n |\mathbf{d}_{ni} \cdot \boldsymbol{\epsilon}|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \quad (1.194)$$

y la sección eficaz total se obtiene integrando la anterior sobre todas las frecuencias:

$$\sigma_i^{\text{abs;dip}}(\boldsymbol{\epsilon}) = \int_0^\infty d\omega \sigma_i^{\text{abs;dip}}(\boldsymbol{\epsilon}; \omega) = \frac{(2\pi)^2}{\hbar^2 c} \sum_n (E_n - E_i) |\mathbf{d}_{ni} \cdot \boldsymbol{\epsilon}|^2, \quad (1.195)$$

donde la suma se extiende sobre  $E_n > E_i$ . Si  $|i\rangle$  es el estado fundamental la suma va sobre todos los estados. Es fácil demostrar que, si  $\check{\mathbf{u}}$  es un versor real, se satisface la relación

$$\sum_n (E_n - E_i) |\mathbf{d}_{ni} \cdot \check{\mathbf{u}}|^2 = \frac{\hbar^2 e^2 N}{2m}, \quad (1.196)$$

conocida como la *regla de suma dipolar*, donde  $N$  es el número total de partículas. Por lo tanto, cuando la luz incidente esta polarizada linealmente, la sección eficaz total satisface la regla de suma<sup>20</sup>

$$\sigma_i^{\text{abs;dip}}(\text{pol. lineal}) = \frac{2\pi^2 e^2}{mc} N. \quad (1.200)$$

<sup>20</sup>La ecuación (1.195) es una consecuencia de la relación de conmutación entre  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{p}$ . En efecto, tomando el valor medio del operador

$$[\mathbf{P} \cdot \hat{\mathbf{u}}, \mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{u}}] = -e \left[ \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}, \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \hat{\mathbf{u}} \right] = i\hbar e \sum_{ij} \delta_{ij} = ie\hbar N, \quad (1.197)$$

con respecto al al estado  $|i\rangle$  (no necesariamente el estado fundamental), se tienen

$$\langle i | (\mathbf{P} \cdot \hat{\mathbf{u}} \mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{u}} - \mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{u}} \mathbf{P} \cdot \hat{\mathbf{u}}) | i \rangle = ie\hbar N, \quad (1.198)$$

ó

$$\sum_n \langle i | \mathbf{P} \cdot \hat{\mathbf{u}} | n \rangle \langle n | \mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{u}} | i \rangle - \sum_n \langle i | \mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{u}} | n \rangle \langle n | \mathbf{P} \cdot \hat{\mathbf{u}} | i \rangle = ie\hbar N. \quad (1.199)$$

Usando finalmente (1.192) y (1.193) se obtiene de inmediato (1.196).

## 1.11. Reglas de selección

Las transiciones estudiadas arriba, llamadas dipolares, solo tienen lugar si el elemento de matriz  $\langle n | \mathbf{d} \cdot \boldsymbol{\epsilon} | i \rangle$  es no nulo. Como el momento dipolar  $\mathbf{d} = -e \sum \mathbf{r}_i$  cambia ante una transformación de paridad, los elementos de matriz serán no nulos solo si la paridad  $P$  de los estados  $|i\rangle$  y  $|n\rangle$  es opuesta. Es decir, debe ser

$$\Delta P = P_n - P_i \neq 0 \quad (1.201)$$

Esta es la llamada regla de Laporte, descubierta en 1924. Consideremos como ejemplo el caso de un único electrón atómico (en un campo central). Las funciones de onda serán

$$\langle \mathbf{r} | i \rangle = R_i(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (1.202)$$

$$\langle \mathbf{r} | n \rangle = R_n(r) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) \quad (1.203)$$

Si usamos las conocidas expresiones

$$z = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{10}(\theta, \varphi) \quad (1.204)$$

$$x + iy = -r \sqrt{\frac{8\pi}{3}} Y_{11}(\theta, \varphi) \quad (1.205)$$

$$x - iy = r \sqrt{\frac{8\pi}{3}} Y_{1-1}(\theta, \varphi) \quad (1.206)$$

podemos escribir

$$\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\epsilon} = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \left( \epsilon_z Y_{10}(\theta, \varphi) + \frac{\epsilon_x + i\epsilon_y}{\sqrt{2}} Y_{1-1}(\theta, \varphi) - \frac{\epsilon_x - i\epsilon_y}{\sqrt{2}} Y_{11}(\theta, \varphi) \right) \quad (1.207)$$

Luego, podremos escribir a los elementos de matriz en la forma

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_0^\infty r^3(r) R_i(r) R_n(r) \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \\ &\times Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) \left( \epsilon_z Y_{10}(\theta, \varphi) + \frac{\epsilon_x + i\epsilon_y}{\sqrt{2}} Y_{1-1}(\theta, \varphi) - \frac{\epsilon_x - i\epsilon_y}{\sqrt{2}} Y_{11}(\theta, \varphi) \right) Y_{lm}(\theta, \varphi) \end{aligned} \quad (1.208)$$

La parte angular de (1.208) se reduce entonces a integrales de productos de 3 armónicos esféricos que se pueden hacer explícitamente usando la ortogonalidad y la relación

$$Y_{1m}(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) = AY_{l'+1, m+m'}(\theta, \varphi) + BY_{l', m+m'}(\theta, \varphi) + CY_{l'-1, m+m'}(\theta, \varphi) \quad (1.209)$$

A partir de estas integrales angulares llegamos a las siguientes reglas de selección para transiciones permitidas:

- $\Delta l = l' - l = \pm 1$
- $\Delta m = m' - m = 0, \pm 1$

Para átomos como el de Hidrógeno, o los alcalinos (con un único electrón fuera de capa cerrada), estas reglas de selección determinan totalmente el espectro. En otros átomos, con muchos electrones disponibles para hacer transiciones, las reglas se complican. He aquí la lista de reglas (incluyendo al spin):

- La paridad de los estado implicados debe cambiar.
- Cuando el sistema puede ser aproximado por orbitales, la configuración debe cambiar de manera que  $\Delta \sum l_i = \pm 1$
- $\Delta J = 0, \pm 1$
- $J = 0 \rightarrow J = 0$  está prohibida
- $\Delta m_J = 0, \pm 1$
- $\Delta L = 0, \pm 1$
- $\Delta M_L = 0, \pm 1$
- $\Delta S = 0$
- $\Delta M_S = 0$

Notemos que está permitido que  $\Delta L = 0$ . Pero este  $L$  nada tiene que ver con la paridad del estado (No es el  $L$  que aparece en un armónico esférico determinando su paridad a través de algún  $(-1)^L$ ).

### 1.11.1. Transiciones prohibidas

Los resultados anteriores los obtuvimos reteniendo solo el primer término (i.e. el 1) en el desarrollo de  $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ . Debemos analizar cómo cambian los resultados si incluimos el término siguiente. Este término  $i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}$  da, al elemento de matriz  $\langle n|\mathbf{j}_{\mathbf{k}}|i\rangle$ , la contribución  $v^s$  siguiente:

$$v^s = -\frac{ie}{mc} \sum_i (\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}_i) (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \quad (1.210)$$

Podemos escribir a  $v^s$  de la siguiente manera

$$v^s = v^M + v^Q \quad (1.211)$$

con

$$v^M = -\frac{ie}{2mc} \sum_i ((\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}_i) (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) - (\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r}_i) (\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_i)) \quad (1.212)$$

$$v^Q = -\frac{ie}{2mc} \sum_i ((\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}_i) (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) + (\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r}_i) (\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_i))$$

Es fácil ver que

$$(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}_i) (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) - (\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r}_i) (\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_i) = (\mathbf{k} \times \boldsymbol{\epsilon}) \cdot \mathbf{L}_i \quad (1.213)$$

de manera que

$$v^M = -\frac{ie}{2mc} (\mathbf{k} \times \boldsymbol{\epsilon}) \cdot \sum_i \mathbf{L}_i \quad (1.214)$$

o, recordando la relación entre momento angular orbital y momento magnético  $\boldsymbol{\mu}$

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{e}{2mc} \mathbf{L} \quad (1.215)$$

$$v^M = -i(\mathbf{k} \times \boldsymbol{\epsilon}) \cdot \sum_i \boldsymbol{\mu}_i = -i(\mathbf{k} \times \boldsymbol{\epsilon}) \cdot \mathbf{M} \quad (1.216)$$

donde hemos llamado  $\mathbf{M}$  al momento dipolar magnético total. Como  $\mathbf{M}$  es un vector axial, no cambia de signo ante transformaciones de paridad, así que los elementos de matriz de  $v^M$  serán no nulos solo si  $\Delta P = 0$ . Se puede proceder de manera análoga con  $v^Q$ , relacionado con el momento cuadrupolar eléctrico y se llega a que

$$v^Q = -\frac{ie}{mc} \epsilon_{ijk} Q_{ij} \quad (1.217)$$

donde  $Q_{ij}$  es el momento cuadrupolar eléctrico.

# Bibliografía

- [1] Gordon Baym. *Lectures on Quantum Mechanics*. CRC Press, 1969.
- [2] James Binney y David Skinner. *The Physics of Quantum Mechanics*. Oxford, 2014.
- [3] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu y Franck Laloë. *Quantum Mechanics*. 2.<sup>a</sup> ed. Vol. 1. Wiley, 2020.
- [4] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu y Franck Laloë. *Quantum Mechanics*. 2.<sup>a</sup> ed. Vol. 2. Wiley, 2020.
- [5] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu y Franck Laloë. *Quantum Mechanics*. 2.<sup>a</sup> ed. Vol. 3. Wiley, 2020.
- [6] W. Greiner. *Relativistic Quantum Mechanics*. 3.<sup>a</sup> ed. Springer, 2000.
- [7] David J. Griffiths. *Introduction to Quantum Mechanics*. 2.<sup>a</sup> ed. Pearson Prentice Hall, 2005.
- [8] L. D. Landau y E. M. Lifshitz. *Quantum Mechanics. Non-relativistic Theory*. 3.<sup>a</sup> ed. Vol. 3. Course of Theoretical Physics. Pergamon Press, 1977.
- [9] Robert Littlejohn. *Quantum Mechanics*. 2019. URL: <http://bohr.physics.berkeley.edu/classes/221/1112/221.html>.
- [10] Alastair I. M. Rae. *Quantum Mechanics*. 4.<sup>a</sup> ed. IOP Publishing, 2002.
- [11] J. J. Sakurai. *Modern Quantum Mechanics*. Addison-Wesley, 1994.
- [12] Fidel Schaposnik. *Mecánica Cuántica I*. 2001.
- [13] Fidel Schaposnik. *Mecánica Cuántica II*. 2001.
- [14] Ramamurti Shankar. *Principles of Quantum Mechanics*. 2.<sup>a</sup> ed. Springer, 1994.
- [15] Ben Simons. *Advanced Quantum Physics*. 2009. URL: <http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~bds10/aqp.html>.
- [16] David Tong. *Kinetic Theory*. 2012. URL: <http://www.damtp.cam.ac.uk/user/tong/kinetic.html>.

- [17] David Tong. *Topics in Quantum Mechanics*. 2017. URL: <http://www.damtp.cam.ac.uk/user/tong/topicsinqm.html>.
- [18] Steven Weinberg. *Lectures on Quantum Mechanics*. Cambridge University Press, 2013.