



Departamento de Matemáticas, Facultad de Ciencias  
Universidad Autónoma de Madrid

# El Hamiltoniano de la estructura fina

TRABAJO DE FIN DE GRADO

Grado en Matemáticas

*Autor:* Luis Sánchez Polo

*Tutor:* Fernando Chamizo Lorente

Curso 2021-2022



## Resumen

El espectro del átomo de hidrógeno está formado por todos los saltos energéticos del electrón al cambiar de órbita. Sin embargo, un análisis detallado de estas líneas muestra un desdoblamiento conocido como *estructura fina*. Haciendo uso del formalismo matemático de la mecánica cuántica, basado en operadores y sus autoestados, y gobernado principalmente por la ecuación de Schrödinger, deducimos la estructura del átomo de hidrógeno en función de una serie de números cuánticos, estando el principal de ellos relacionado con la energía. Posteriormente, incorporamos principios relativistas para llegar a la ecuación de Dirac, estudiamos sus propiedades algebraicas y la acoplamos a un campo electromagnético, poniendo énfasis en el concepto de espín, para escribir una ecuación que modelice con mayor precisión el átomo. En el corazón de esta ecuación se encuentra el Hamiltoniano de la estructura fina, el operador que contiene las correcciones al espectro. Para analizarlas, utilizamos teoría de la perturbación, una técnica que permite obtener soluciones aproximadas para Hamiltonianos complejos, considerándolos como variaciones de otros más sencillos. Con ello, llegamos a una expresión más adecuada de las energías, y observamos como su relación con el resto de números cuánticos rompe la degeneración de los espacios asociados a los niveles anteriores.

## Abstract

The spectrum of the hydrogen atom is made up from all the energetic leaps of the electron changing orbit. Nonetheless, a more precise analysis of these lines shows a shift known as the *fine structure*. Taking advantage of the mathematical formalism of quantum mechanics, based on operators and their eigenstates, and governed mainly by Schrödinger equation, we derive the structure of the hydrogen atom as a function of a series of quantum numbers, being the main one related to the energy. Subsequently, we incorporate relativistic principles to arrive at Dirac equation, we study its algebraic properties and we couple it to an electromagnetic field, emphasizing the concept of spin, to write an equation that serves as a more accurate model of the atom. At the heart of this equation is the Hamiltonian of the fine structure, the operator that contains the corrections to the spectrum. To analyze them, we use perturbation theory, a technique that allows us to obtain approximate solutions for complex Hamiltonians, considering them as variations of simpler ones. With this, we arrive at a more adequate expression of the energies, and we observe how their relation with the rest of the quantum numbers breaks the degeneracy of the spaces associated with the previous levels.



# Índice general

---

<b>1</b>	<b>Introducción al formalismo de la Mecánica Cuántica</b>	<b>1</b>
1.1	Operadores e interpretación probabilística de la función de onda . . . . .	1
1.2	Introducción al átomo de hidrógeno . . . . .	4
1.2.1	Parte radial de la ecuación . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Teoría de la perturbación</b>	<b>9</b>
2.1	Caso no degenerado . . . . .	9
2.2	Caso degenerado . . . . .	14
<b>3</b>	<b>La ecuación de Dirac</b>	<b>17</b>
3.1	Nociones de relatividad especial . . . . .	17
3.2	La ecuación de Klein-Gordon . . . . .	18
3.3	La ecuación de Dirac . . . . .	19
3.3.1	Las matrices gamma . . . . .	22
3.3.2	Interpretación probabilística . . . . .	23
<b>4</b>	<b>El Hamiltoniano de la estructura fina</b>	<b>25</b>
4.1	Momento angular orbital y espín . . . . .	25
4.2	La ecuación de Pauli . . . . .	27
4.3	La constante de estructura fina . . . . .	28
4.4	El Hamiltoniano de la estructura fina . . . . .	28
4.4.1	La transformación de Foldy-Wouthuysen . . . . .	30
<b>5</b>	<b>Aplicaciones. Corrección de los niveles energéticos en el átomo de hidrógeno</b>	<b>33</b>
5.1	Números cuánticos y bases de estados . . . . .	33
5.2	Corrección de Darwin . . . . .	34
5.3	Corrección relativista . . . . .	34
5.4	Corrección por acoplamiento espín-órbita . . . . .	36
5.5	Corrección total . . . . .	37
	<b>Bibliografía</b>	<b>39</b>
<b>A</b>	<b>Resolución de la parte angular de la ecuación de Schrödinger</b>	<b>41</b>
A.1	Relación con el momento angular . . . . .	42
<b>B</b>	<b>Nociones sobre relatividad especial y mecánica cuántica</b>	<b>45</b>
B.1	Postulados de la relatividad especial . . . . .	45
B.2	Transformaciones de Lorentz . . . . .	45
B.3	Notación en mecánica cuántica. El bra-ket . . . . .	45
B.4	Postulados de la mecánica cuántica . . . . .	46
<b>C</b>	<b>El efecto Zeeman</b>	<b>47</b>
<b>D</b>	<b>Demostraciones y definiciones adicionales</b>	<b>49</b>
D.1	Capítulo 1 . . . . .	49
D.2	Capítulo 2 . . . . .	49
D.3	Capítulo 4 . . . . .	50



# CAPÍTULO 1

## Introducción al formalismo de la Mecánica Cuántica

---

### 1.1. Operadores e interpretación probabilística de la función de onda

La mecánica cuántica se desarrolla en la primera mitad del siglo XX como un marco teórico para explicar una serie de resultados aparentemente paradójicos. Esta teoría establece una descripción ondulatoria de la materia, donde las partículas se consideran como una superposición de ondas elementales, y su evolución queda determinada por la famosa ecuación desarrollada por E. Schrödinger en 1925. Por su parte, las magnitudes clásicas, como la energía, el momento lineal o el momento angular, son autovalores de operadores lineales hermíticos<sup>1</sup> que actúan sobre el espacio de estados dotado de estructura de espacio de Hilbert  $\mathcal{H}$ . Estos observables son precisamente las cantidades que podemos medir en la naturaleza. En cuanto a las funciones de onda, si bien no tienen una interpretación física en un sentido tangible, su cuadrado  $|\Psi|^2$  describe la probabilidad de encontrar a una partícula en una determinada región del espacio. Por tanto, este objeto es una densidad de probabilidad, y se toma normalizado. En los anexos (B.3) se explica la notación habitual en el formalismo cuántico. Se puede demostrar que las ondas fundamentales asociadas a una partícula libre son ondas complejas de la forma

$$(1.1) \quad \Psi(x, t) = e^{i(kx - \omega t)}$$

donde el momento  $p$ , el número de onda  $k$ , la energía  $E$ , la frecuencia  $\omega$ , la constante de Planck  $\hbar = h/2\pi$  reducida y la masa  $m$  cumplen las siguientes relaciones

$$p = \hbar k, \quad E = \hbar \omega, \quad E = \frac{p^2}{2m}.$$

Trabajando sobre la expresión (1.1), se llega a la **ecuación de Schrödinger**:

$$(1.2) \quad \boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x, t) \right) \Psi(x, t)}.$$

*Observación 1.1.* En la ecuación anterior,  $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x, t)$  es el operador Hamiltoniano, que representa la energía como suma de la energía cinética y la potencial. El operador asociado al momento lineal es  $\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$ , ya que aplicado a (1.1), da  $\hat{p}\Psi = -i\hbar \frac{d\Psi}{dx} = -i\hbar ik\Psi = p\Psi$ . Efectivamente, vemos que el Hamiltoniano recupera la energía, ya que  $E = p^2/2m + V$ .

**Proposición 1.2.** Si el potencial no depende del tiempo,  $V = V(x)$ , entonces podemos obtener soluciones estacionarias donde las partes dependientes del espacio y del tiempo factorizan  $\Psi(x, t) = \psi(x)g(t)$ .

---

<sup>1</sup>Por tanto, los autovalores son reales

*Demostración.* En la ecuación (1.2) dividimos por  $\psi(x)g(t)$  para separarla

$$(1.3) \quad i\hbar \frac{1}{g(t)} \frac{\partial}{\partial t} g(t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x),$$

con lo que obtenemos dos ecuaciones que deben ser iguales a una constante  $E$ . La primera parte se resuelve como una exponencial y nos proporciona la evolución temporal del sistema. La segunda se puede reescribir como

$$(1.4) \quad H\psi = E\psi$$

y se denomina *ecuación de Schrödinger independiente del tiempo*.

La solución completa queda:

$$(1.5) \quad \Psi(x, t) = e^{-iEt/\hbar} \psi(x). \quad \blacksquare$$

A continuación, estudiamos dos ejemplos habituales de la ecuación independiente del tiempo:

**Ejemplo 1.3.** Partícula libre en la circunferencia.

Tomamos la relación de equivalencia  $x \sim x + L$  en la recta real. Con la topología cociente, este espacio es homeomorfo a la circunferencia, y nos da una condición de periodicidad  $\psi(x) = \psi(x + L)$ , tanto para la función como para sus derivadas. Dado que la partícula es libre, el potencial es nulo  $V(x) = 0$ , y la ecuación de Schrödinger independiente el tiempo queda

$$(1.6) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = E\psi(x).$$

Se puede demostrar que cualquier solución debe tener energía  $E > 0$  a partir de la normalización de  $\psi$  (ver anexos (D.1)). Si ahora definimos  $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$  y  $p = \hbar k$ , obtenemos

$$(1.7) \quad \frac{d^2 \psi}{dx^2} = -k^2 \psi.$$

Las soluciones que nos interesan son exponenciales complejas  $\psi(x) \sim e^{ikx}$  que, además, son autoestados de momento. De la condición de periodicidad  $e^{ik(x+L)} = e^{ikx}$  deducimos que  $kL = 2\pi n$ ,  $n \in \mathbb{Z}$ , y con ello la cuantización (discretización) del momento  $p_n = \hbar k_n$ ,  $k_n \equiv 2\pi n/L$ , y la existencia de distintas soluciones  $\psi_n(x) = N e^{ik_n x}$ . La constante  $N$  es la constante de normalización:

$$1 = \int_0^L \psi_n^\dagger(x) \psi_n(x) dx = \int_0^L N^2 dx = N^2 L \quad \rightarrow \quad N = \frac{1}{\sqrt{L}}.$$

Con esto tenemos que

$$(1.8) \quad \psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ik_n x} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{\frac{2\pi i n x}{L}},$$

con energías asociadas

$$(1.9) \quad E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{2\pi^2 \hbar^2 n^2}{mL^2}.$$

*Observación 1.4.* Tanto  $\psi_n$  como  $\psi_{-n}$  son autoestados del Hamiltoniano con el mismo autovalor (son degenerados) debido al  $n^2$  en la energía. Por ello, cualquier combinación lineal sigue siendo un autoestado con ese autovalor, y nos hemos de preguntar qué distingue a los estados dentro de ese subespacio: hay que buscar un observable que tome valores diferentes en cada estado. En este caso, es el momento, pues sus autovalores son  $2\pi n \frac{\hbar}{L}$  y  $-2\pi n \frac{\hbar}{L}$ , y el espacio no es degenerado para este operador. Solo las exponenciales son autoestados del operador momento y del Hamiltoniano a la vez, por lo que los estados  $\psi_n$  forman un conjunto ortonormal<sup>2</sup> completo.

<sup>2</sup>Al ser  $\hat{p}$  un operador hermítico, los autoestados con autovalores distintos son ortogonales

Así pues, construimos la función de onda general como superposición a partir de una serie de Fourier. Para cualquier  $\Psi(x, 0)$  que satisfaga la condición de periodicidad, tenemos que

$$(1.10) \quad \Psi(x, 0) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} a_n \psi_n(x), \quad \text{con} \quad a_n = \int_0^L \psi_n^\dagger(x) \Psi(x, 0) dx.$$

La evolución temporal del estado inicial sería

$$(1.11) \quad \Psi(x, t) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} a_n \psi_n(x) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}}.$$

**Ejemplo 1.5.** Pozo de potencial infinito.

El pozo de potencial infinito es una idealización teórica de una partícula confinada en un intervalo, habitualmente  $x \in [0, a]$ . A pesar de que en mecánica cuántica una partícula puede atravesar una región con cierto potencial sin poseer una energía mayor o igual, no podría ser así en una región con potencial infinito. Por ello, para este ejemplo definimos

$$(1.12) \quad V(x) = \begin{cases} 0, & x \in (0, a) \\ \infty, & x \notin (0, a). \end{cases}$$

Las condiciones de contorno se obtienen por continuidad. La función de onda vale 0 fuera del pozo y en los extremos ( $\psi(0) = \psi(a) = 0$ ). En cuanto a la derivada, no podemos exigir continuidad, ya que si en una ecuación de segundo orden tanto la función como su derivada son cero en un punto, entonces la solución es idénticamente cero. Definimos  $k$  como antes y llegamos de nuevo a

$$(1.13) \quad \frac{d^2 \psi}{dx^2} = -k^2 \psi.$$

La solución general se escribe

$$(1.14) \quad \psi(x) = c_1 \cos kx + c_2 \sin kx.$$

A partir de las condiciones de frontera, obtenemos distintas soluciones

$$(1.15) \quad \psi_n(x) = N \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right),$$

donde  $N$  es la constante de normalización

$$1 = N^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx = N^2 \frac{1}{2} a \quad \rightarrow \quad N = \sqrt{\frac{2}{a}}.$$

Vemos que  $\psi_n = -\psi_{-n}$ , pero el signo de la función de onda no aporta información, por lo que sólo nos interesan los coeficientes  $n \geq 0$ . Por tanto, las soluciones son

$$(1.16) \quad \psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right), \quad \text{con} \quad E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2ma^2}, \quad n = 1, 2, \dots$$

Este ejemplo sirve para ilustrar las minúsculas dimensiones físicas con las que es habitual trabajar en mecánica cuántica. Dado que la constante de Planck reducida tiene un valor  $\hbar = 1,054571817 \cdot 10^{-34} J \cdot s$ , para una masa de un gramo  $m = 10^{-3} kg$ , una diferencia de  $1J$  entre los dos primeros niveles de energía,  $E_2 - E_1 = 1$ , exigiría de un tamaño de  $a = 1,2831 \cdot 10^{-32} m$ , aproximadamente  $10^{-16}$  veces el tamaño de un protón.

## 1.2. Introducción al átomo de hidrógeno

En esta sección utilizamos la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para modelizar el átomo de hidrógeno no relativista. Es una descripción muy buena, aunque aproximada, y el objetivo posterior de este trabajo será refinarla incorporando fenómenos más detallados.

*Observación 1.6.* En tres dimensiones, la forma elemental de la función de onda es  $e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-Et)/\hbar}$ , donde  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  y  $\mathbf{p} = (p_1, p_2, p_3)$ . En este caso, el operador de momento correspondiente es  $\mathbf{p} = \frac{\hbar}{i}\nabla$ , con  $\nabla$  el gradiente y  $p_j = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_j}$ , ya que, al igual que en la observación (1.1), si aplicamos el operador a la función de onda, obtendremos el autovalor asociado, que en este caso será un vector. Por tanto,  $\mathbf{p}^2 = \mathbf{p} \cdot \mathbf{p} = \frac{\hbar}{i}\nabla \cdot \frac{\hbar}{i}\nabla = -\hbar^2\Delta$ , con  $\Delta$  el laplaciano.

El modelo clásico describe al átomo de hidrógeno como un sistema de dos cuerpos, donde el núcleo es mucho más masivo y se considera inmóvil, por lo que nos centraremos en estudiar la función de onda correspondiente al electrón sometido a un potencial coulombiano  $V(r) = -Ke^2/r$ , siendo  $K$  la constante de Coulomb, e la carga del electrón y  $r$  la distancia euclídea al núcleo. La ecuación de Schrödinger toma la forma

$$(1.17) \quad -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta\psi - \frac{Ke^2}{r}\psi = E\psi.$$

En el sistema internacional de unidades,  $K = 8,988 \cdot 10^9 \text{ kg} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{C}^{-2}$ ,  $e = -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  y  $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ .

No obstante, en estas circunstancias, es más habitual escribir la ecuación de Schrödinger en coordenadas esféricas,

$$(1.18) \quad -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] - \frac{Ke^2}{r} \psi = E\psi,$$

lo que permite separarla en la parte radial y las partes angulares tomando  $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_{lm_l}(\theta, \phi)$ . En este capítulo estudiamos la parte radial y deducimos los niveles de energía que caracterizan a las órbitas atómicas. Para un estudio más detallado de la parte angular y de como se resuelve para obtener los números cuánticos que dan su estructura al átomo, así como del significado de las funciones  $Y_{lm_l}(\theta, \phi)$ , se puede consultar el apéndice (A.1).

### 1.2.1. Parte radial de la ecuación

**Definición 1.7.** El radio de Bohr tiene un valor de  $r_0 = \frac{\hbar^2}{m_e Ke^2} = 5,29 \cdot 10^{-11}$  y es la distancia promedio del electrón al núcleo del átomo de hidrógeno.

Se puede comprobar que la función  $\psi(x, y, z) = \psi(r) = e^{-r/r_0}$  satisface (1.18) para  $E_1 = -2,18 \cdot 10^{-18} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ . Efectivamente, si observamos que

$$(1.19) \quad -\frac{Ke^2}{2r_0} = E_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e r_0^2},$$

entonces,

$$(1.20) \quad \begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - \frac{Ke^2}{r} e^{-r/r_0} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( -\frac{r^2}{r_0} e^{-r/r_0} \right) - \frac{Ke^2}{r} e^{-r/r_0} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{1}{r_0^2} - \frac{2}{r_0 r} \right) e^{-r/r_0} - \frac{Ke^2}{r} e^{-r/r_0} \\ &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e r_0^2} + \frac{2\hbar^2 r_0}{2m_e r_0^2 r} - \frac{2r_0 Ke^2}{2r_0 r} \right) = E_1 \psi. \end{aligned}$$

Ahora bien, hemos de normalizar el estado:

$$(1.21) \quad C^2 = \int_{\mathbb{R}^3} |\psi|^2 = \int_{\mathbb{R}^3} |e^{-\sqrt{x^2+y^2+z^2}/r_0}|^2 dx dy dz = \int_A e^{-\frac{2r}{r_0}} r^2 \sin^2(\phi) dr d\theta d\phi = \pi r_0^3 \implies C = (\pi r_0^3)^{\frac{1}{2}}.$$

Con  $A = [0, \infty) \times [0, \pi] \times [0, 2\pi]$ . La solución estacionaria será, como se refleja en (1.5), el producto de la parte espacial y la temporal

$$(1.22) \quad \Psi(x, t) = \frac{1}{C} \psi(r) e^{-iE_1 t/\hbar} = (\pi r_0^3)^{-1/2} e^{-\frac{r}{r_0} - \frac{iE_1 t}{\hbar}}.$$

En un tono más general, vamos a empezar a estudiar todos los valores de energía para los que (1.17) tiene soluciones de cuadrado integrable. Como se ha mencionado antes, trabajamos con soluciones radiales  $\psi = \psi(r)$ , ya que introducir dependencia en los ángulos  $\theta$  y  $\phi$  no añade nuevas energías, sólo incrementa sus multiplicidades. Por tanto, la ecuación (1.18) se puede reescribir

$$(1.23) \quad -\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) - \frac{K e^2}{r} \psi = E \psi.$$

**Lema 1.8.** Sea  $\Phi(r) = r_0^{3/2} \psi(r_0 r)$ . Si  $\psi$  está normalizada, también lo está  $\Phi$ .

*Demostración.* Reescribiendo en polares, se tiene que

$$1 = \int_{\mathbb{R}^3} |\psi|^2 = \int_A |\psi(r)|^2 r^2 \sin \phi dr d\theta d\phi = 4\pi \int_0^\infty |\psi(r)|^2 r^2 dr \implies \int_0^\infty |\psi(r)|^2 r^2 dr = \frac{1}{4\pi}.$$

Luego,

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}^3} |\Phi|^2 &= \int_{\mathbb{R}^3} |\Phi(r)|^2 r^2 \sin \phi dr d\theta d\phi = 4\pi \int_0^\infty |\Phi(r)|^2 r^2 dr = 4\pi \int_0^\infty |\psi(r_0 r)|^2 r_0^3 r^2 dr \\ &\stackrel{r_0 r = u}{=} 4\pi \int_0^\infty |\psi(u)|^2 u^2 du = \frac{4\pi}{4\pi} = 1. \end{aligned} \quad \blacksquare$$

*Observación 1.9.* La ecuación (1.23) se puede reescribir como

$$(1.24) \quad -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} + \frac{d^2\psi}{dr^2} \right) - \frac{K e^2}{r} \psi = E \psi.$$

Pasando todo a un lado y multiplicando por  $\frac{2m_e}{\hbar^2}$ , queda

$$(1.25) \quad \frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} + \left( \frac{2m_e e^2 K}{\hbar^2 r} + \frac{2m_e E}{\hbar^2} \right) \psi = 0.$$

Por (1.19) tenemos que  $\frac{\hbar^2}{2m_e} = \frac{K e^2 r_0}{2}$ , por tanto

$$(1.26) \quad \frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} + \left( \frac{2}{r_0 r} + \frac{2E}{K e^2 r_0} \right) \psi = 0.$$

Evaluando la ecuación sobre la variable  $u = r_0 r$ , vemos que  $\frac{d\psi(u)}{du} = \frac{d\psi(u)}{dr} \frac{dr}{du} = \frac{1}{r_0} \frac{d\psi(r_0 r)}{dr}$  y que

$$(1.27) \quad \frac{d^2\psi}{du^2} + \frac{2}{u} \frac{d\psi}{du} + \left( \frac{2}{r_0 u} + \frac{2E}{K e^2 r_0} \right) \psi = \frac{1}{r_0^2} \frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r_0^2 r} \frac{d\psi}{dr} + \left( \frac{2}{r_0^2 r} + \frac{2E}{K e^2 r_0} \right) \psi = 0.$$

Multiplicamos todo por  $r_0^2$  y definimos  $\nu = \sqrt{-\frac{Er_0}{Ke^2r_0}}$

$$(1.28) \quad \frac{d^2\psi(r_0r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi(r_0r)}{dr} + \left(\frac{2}{r} - \nu^2\right) \psi(r_0r) = 0.$$

Si ahora multiplicamos por  $r_0^{3/2}$  nos queda al fin

$$(1.29) \quad \Phi'' + \frac{2}{r}\Phi' + \left(\frac{2}{r} - \nu^2\right)\Phi = 0.$$

Está ecuación es equivalente a (1.23), y hay una isometría entre el espacio de soluciones de ambas con norma  $L^2$ . Además, si  $E \geq 0$ , no hay soluciones no nulas de cuadrado integrable.

**Proposición 1.10.** La ecuación (1.29) se puede reescribir definiendo  $P(r) = e^{\nu r}\Phi(r)$ :

$$(1.30) \quad \frac{1}{2}rP'' + (1 - \nu r)P' + (1 - \nu)P = 0.$$

*Demostración.* Desarrollamos:

$$P'(r) = (\nu\Phi(r) + \Phi'(r))e^{\nu r}, \quad P''(r) = (\nu^2\Phi(r) + 2\nu\Phi'(r) + \Phi''(r))e^{\nu r},$$

y sumamos

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}P'' + (1 - \nu r)P' + (1 - \nu)P &= \left(\frac{1}{2}r\nu^2\Phi(r) + r\nu\Phi'(r) + \frac{1}{2}r\Phi''(r)\right)e^{\nu r} + (\nu\Phi(r) + \Phi'(r) - \\ &\quad - \nu^2r\Phi(r) - \nu r\Phi(r))e^{\nu r} + (\Phi(r) - \nu\Phi(r))e^{\nu r} \\ &= \left(\Phi(r)\left(1 - \frac{1}{2}\nu^2r\right) + \Phi'(r) + \frac{1}{2}r\Phi''(r)\right)e^{\nu r}. \end{aligned}$$

Deshaciéndonos de las exponenciales y multiplicando por  $\frac{2}{r}$ , obtendríamos (1.30). ■

Damos por hecho que las soluciones de (1.30) son analíticas, es decir, admiten desarrollo en serie de Taylor  $P(r) = \sum_0^\infty p_m r^m$ .

**Proposición 1.11.** En la serie de Taylor asociada a P se tiene la recurrencia

$$(1.31) \quad p_m = 2\frac{\nu m - 1}{m(m+1)}p_{m-1}, \quad \text{para } m \in \mathbb{Z}^+$$

donde suponemos  $p_0 \neq 0$ , ya que  $p_0 = 0$  daría  $\psi = 0$ .

*Demostración.* No hay más que derivar el polinomio y sumar

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}rP''(r) &= \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{2}m(m-1)p_m r^{m-1} \\ (1 - \nu r)P'(r) &= \sum_{m=1}^{\infty} (mp_m - (m-1)p_{m-1}\nu) r^{m-1} \\ (1 - \nu)P(r) &= \sum_{m=1}^{\infty} (1 - \nu)p_{m-1} r^{m-1}. \end{aligned}$$

Sumamos

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{1}{2}m(m-1)p_m + mp_m - (m-1)p_{m-1}\nu + (1-\nu)p_{m-1} \\ &= p_m \left( \frac{1}{2}m(m-1) + m \right) + p_{m-1} (-(m-1) + (1-\nu)). \end{aligned}$$

Despejando llegamos a que  $p_m = 2\frac{\nu m - 1}{m(m-1)}p_{m-1}$ . ■

Ya casi podemos calcular los niveles de energía.

**Teorema 1.12.**  $\nu = 1/n$  con  $n \in \mathbb{Z}^+$  si y sólo si  $P$  es un polinomio de grado  $n - 1$ .

*Demostración.* Por un lado, si  $\nu = \frac{1}{n}$ , entonces  $p_k = 0$  para  $k \geq n$ . Como asumimos que  $p_0 \neq 0$ , por inducción se prueba que  $p_i \neq 0$  para  $i < n$ . Por otro lado, si  $p_k = 0$ ,  $k \geq n$  y  $p_{n-1} \neq 0 \implies \nu n - 1 = 0 \implies \nu = \frac{1}{n}$ . ■

Si  $\nu \neq 1/n$  entonces  $P$  es un polinomio de «grado infinito», pero, además, crece de manera exponencial e impide que  $\psi$  sea de cuadrado integrable. La razón de esto es la siguiente: hemos supuesto  $p_0 > 0$ , y para  $m$  suficientemente grande, tenemos que  $p_m > \alpha \frac{\nu}{m} p_{m-1}$ , con  $\alpha < 2$ . De hecho, la cota para  $m$  se puede refinar hasta

$$(1.32) \quad \alpha \frac{\nu}{m} < 2 \frac{\nu m - 1}{m(m-1)} \implies m > \frac{1 - \frac{\alpha}{2}\nu}{\nu - \frac{\alpha}{2}\nu}.$$

Si se diese  $p_m = \alpha \frac{\nu}{m} p_{m-1}$ , entonces la solución correspondería a  $p_0 e^{3\nu r/2}$ , por lo que eventualmente  $P(r) \geq p_0 e^{3\nu r/2}$  y  $\lim_{r \rightarrow \infty} \Psi(r) = \infty$ .

Una vez visto todo lo anterior, por fin llegamos a que

$$(1.33) \quad nu = \frac{1}{n} = \sqrt{-\frac{2r_0 E}{K e^2}}$$

y, por tanto,

$$(1.34) \quad \boxed{E_n = -\frac{K e^2}{2r_0 n^2} = \frac{E_1}{n^2}}.$$

Muchos estados tienen la misma energía, pero en el capítulo 5 veremos como esta degeneración se rompe al incluir los efectos relativistas.



# CAPÍTULO 2

## Teoría de la perturbación

---

En este capítulo introducimos la teoría de la perturbación como un mecanismo para aproximar soluciones a la ecuación de Schrödinger cuando el Hamiltoniano dificulta obtener una solución analítica. Partiendo de un Hamiltoniano sencillo para el que conocemos la solución, añadimos una «perturbación» para llegar al Hamiltoniano deseado, y esperamos que, en algún sentido, si la variación es pequeña, también lo será la de sus autovalores y sus autoestados.

Es ilustrativo considerar el caso de dimensión finita, pero el primer ejemplo que estudiaremos con la ecuación de Schrödinger será perturbando el oscilador armónico cuántico.

Empezamos por un caso sencillo que ha de servir como motivación. Tomemos la matriz

$$(2.1) \quad A = \begin{pmatrix} 3 & 4 \\ 4 & -3 \end{pmatrix}$$

con autovalores  $\lambda_1 = 5$ ,  $\lambda_2 = -5$  y autovectores  $u_1 = (2, 1)^t$ ,  $u_2 = (1, -2)^t$ .

Añadamos una perturbación

$$(2.2) \quad \begin{pmatrix} 3 & 4 \\ 4 & -3 \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} 3 - \epsilon & 4 + 2\epsilon \\ 4 + 2\epsilon & -3 + \epsilon \end{pmatrix}.$$

Su polinomio característico es  $\alpha^2 - 5\epsilon^2 - 10\epsilon - 25 = 0$ , con raíces  $\alpha = \pm\sqrt{5\epsilon^2 + 10\epsilon + 25}$ . Su aproximación por Taylor es  $\alpha = \pm\left(5 + \epsilon + \frac{2\epsilon^2}{5} + \mathcal{O}(\epsilon^3)\right)$ . Para  $\epsilon = \frac{1}{10}$ ,  $\alpha = \pm 5,104$ , con lo que se comete un error del 2,08% al aproximar los autovalores verdaderos. Evidentemente, los cálculos empiezan a complicarse, más aún para obtener los autovectores. La teoría de la perturbación da un marco teórico eficiente para desarrollar estas aproximaciones, aunque será de especial interés su aplicación sobre operadores en espacios de funciones  $L^2$ . Estos operadores, como ya se ha mencionado, suelen ser autoadjuntos en mecánica cuántica, por lo que la ortogonalidad de los autoestados facilita el proceso.

Hemos de distinguir entre teoría de la perturbación degenerada y no degenerada en función de si hay estados que comparten autovalor (degenerados) o no. Para un estudio preliminar trabajaremos con el segundo caso, por ser más sencillo, pero habremos de recurrir al primero cuando, por ejemplo, queramos estudiar estados energéticos superiores en el átomo de hidrógeno. La razón de esto, ya mencionada en el capítulo anterior, es que, aunque los niveles de energía dependen de la coordenada radial, para niveles excitados se admiten más estados en función de las coordenadas angulares.

### 2.1. Caso no degenerado

Sea una base de autoestados ortonormales  $|k^{(0)}\rangle$  del Hamiltoniano  $H^{(0)}$ ,  $k \in \mathbb{N}$ .

$$(2.3) \quad H^{(0)}|k^{(0)}\rangle = E_k^{(0)}|k^{(0)}\rangle, \quad \langle k^{(0)}|l^{(0)}\rangle = \delta_{kl}.$$

Inducimos un orden en el conjunto de estados a partir del de sus correspondientes autovalores

$$(2.4) \quad E_0^{(0)} \leq E_1^{(0)} \leq E_2^{(0)} \leq E_3^{(0)} \leq \dots$$

Sea el estado no degenerado  $|n^{(0)}\rangle$ , para cierto  $n$ . Se tiene, por tanto, que

$$(2.5) \quad E_{n-1}^{(0)} < E_n^{(0)} < E_{n+1}^{(0)}.$$

El Hamiltoniano del problema tendrá una expresión complicada que escribimos como un Hamiltoniano sencillo más una perturbación

$$(2.6) \quad H^{(0)} + \delta H.$$

Lo habitual es que ambos Hamiltonianos no conmuten pero, al igual que  $H^{(0)}$  es hermítico, también pediremos esta propiedad para  $\delta H$ . En realidad, consideramos el Hamiltoniano dependiente de  $\lambda \in [0, 1]$ .

$$(2.7) \quad H(\lambda) = H^{(0)} + \lambda \delta H.$$

Esta expresión es muy conveniente en un sentido físico, pues permite «activar» el Hamiltoniano, por ejemplo, si hay un campo magnético externo oscilante, y además, nos permite hacer la perturbación «pequeña». En un sentido matemático, conseguimos interpolar todos los Hamiltonianos entre el original y el deseado, y es muy útil para ordenar las ecuaciones que surgen. Al iniciar la perturbación, tenemos las siguiente transiciones:

$$(2.8) \quad H^{(0)} \longrightarrow H(\lambda), \quad |n^{(0)}\rangle \longrightarrow |n\rangle_\lambda, \quad E_n^{(0)} \longrightarrow E_n(\lambda).$$

Se debe verificar que

$$(2.9) \quad H(\lambda)|n\rangle_\lambda = E_n(\lambda)|n\rangle_\lambda.$$

Dado que  $E_n(\lambda)$  y  $|n\rangle_\lambda$  son funciones de  $\lambda$  que tienden a los valores originales cuando  $\lambda$  tiende a 0, es razonable considerar una expansión en serie de potencias con convergencia suficientemente rápida en torno a 0:

$$(2.10) \quad \begin{aligned} |n\rangle_\lambda &= |n^{(0)}\rangle + \lambda|n^{(1)}\rangle + \lambda^2|n^{(2)}\rangle + \lambda^3|n^{(3)}\rangle + \dots \\ E_n(\lambda) &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \lambda^3 E_n^{(3)} + \dots \end{aligned}$$

Nuestro objetivo será calcular estos coeficientes, independientes de  $\lambda$ . Incorporando (2.10) en la ecuación de Schrödinger (2.9), nos queda:

$$(2.11) \quad (H^{(0)} + \lambda \delta H - E_n(\lambda)) |n\rangle_\lambda = 0.$$

$$(2.12) \quad \left( (H^{(0)} - E_n^{(0)}) - \lambda(E_n^{(1)} - \delta H) - \sum_{j=2}^{\infty} \lambda^j E_n^{(j)} \right) \left( \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j |n^{(j)}\rangle \right) = 0.$$

Para  $j = 0$  tenemos la ecuación de Schrödinger del Hamiltoniano original

$$(2.13) \quad (H^{(0)} - E_n^{(0)}) |n^{(0)}\rangle = 0$$

y para el resto de potencias  $j$  de  $\lambda$  mayores que 0, llegamos a que

$$(2.14) \quad (H^{(0)} - E_n^{(0)}) |n^{(j)}\rangle = (E_n^{(1)} - \delta H) |n^{(j-1)}\rangle + \sum_{i=2}^j E_n^{(i)} |n^{(j-i)}\rangle.$$

Sin pérdida de generalidad, asumimos que las correcciones al estado original no se orientan en esa dirección (ver demostración en (D.2), esto es,

$$(2.15) \quad \langle n^{(0)} | n^{(k)} \rangle = 0, \quad k = 1, 2, \dots$$

A partir de este hecho, y de la ecuación para  $\lambda = 0$ , llegamos a que

$$(2.16) \quad E_n^{(1)} = \langle n^{(0)} | \delta H | n^{(0)} \rangle.$$

Se puede demostrar, tomando el producto por  $\langle n^{(0)} |$  en (14) que, en general,

$$(2.17) \quad E_n^{(k)} = \langle n^{(0)} | \delta H | n^{(k-1)} \rangle.$$

Para calcular la primera corrección del estado, tomamos la ecuación para  $\mathcal{O}(\lambda)$

$$(2.18) \quad (H^{(0)} - E_n^{(0)}) |n^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)} - \delta H) |n^{(0)}\rangle.$$

y multiplicamos por cualquier autoestado  $\langle j^{(0)} |$  de forma que

$$(2.19) \quad \langle j^{(0)} | (H^{(0)} - E_n^{(0)}) |n^{(1)}\rangle = \langle j^{(0)} | (E_n^{(1)} - \delta H) |n^{(0)}\rangle.$$

obteniendo

$$(2.20) \quad (E_j^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle j^{(0)} | n^{(1)} \rangle = -\langle j^{(0)} | \delta H | n^{(0)} \rangle = -\delta H_{jn}.$$

donde la última igualdad es simple notación. Con esto hemos determinado la proyección de  $|n^{(1)}\rangle$  sobre cada uno de los estados de la base, por lo que queda completamente definido.

$$(2.21) \quad |n^{(1)}\rangle = \sum_j |j^{(0)}\rangle \langle j^{(0)} | n^{(1)} \rangle = \sum_{j \neq n} |j^{(0)}\rangle \langle j^{(0)} | n^{(0)} \rangle = -\sum_{j \neq n} \frac{\delta H_{jn}}{E_j^{(0)} - E_n^{(0)}} |j^{(0)}\rangle.$$

Ya tenemos la primera corrección de la energía y del autoestado, y podemos calcular la segunda corrección de la energía usando la hermiticidad de  $\delta H$ , i.e.  $\delta H_{jn} = \overline{\delta H_{nj}}$ :

$$(2.22) \quad E_n^{(2)} = \langle n^{(0)} | \delta H | n^{(1)} \rangle = -\sum_{j \neq n} \frac{\langle n^{(0)} | \delta H | j^{(0)} \rangle \delta H_{jn}}{E_j^{(0)} - E_n^{(0)}} = -\sum_{j \neq n} \frac{|\delta H_{jn}|^2}{E_j^{(0)} - E_n^{(0)}}.$$

En resumen:

$$(2.23) \quad \boxed{\begin{aligned} |n\rangle_\lambda &= |n^{(0)}\rangle - \lambda \sum_{j \neq n} \frac{\delta H_{jn}}{E_j^{(0)} - E_n^{(0)}} |j^{(0)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2) \\ E_n(\lambda) &= E_n^{(0)} + \lambda \delta H_{nn} - \lambda^2 \sum_{j \neq n} \frac{|\delta H_{jn}|^2}{E_j^{(0)} - E_n^{(0)}} + \mathcal{O}(\lambda^3) \end{aligned}}$$

Veamos algunos ejemplos.

**Ejemplo 2.1.** En el caso de las matrices anteriores, podemos escribir

$$A = \begin{pmatrix} 3 & 4 \\ 4 & -3 \end{pmatrix}, \quad \delta H = \begin{pmatrix} -1 & 2 \\ 2 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad \lambda = \epsilon.$$

En este caso,  $E_0^{(0)} = -5$ ,  $E_1^{(0)} = 5$ , y las correcciones de orden 2 a los autovalores obtenidas por teoría de la perturbación serían, según las fórmulas de (2.23)

$$(2.24) \quad E_0(\epsilon) = -5 - \epsilon - \frac{4}{10}\epsilon^2 + \mathcal{O}(\epsilon^3).$$

$$(2.25) \quad E_1(\epsilon) = 5 + \epsilon + \frac{4}{10}\epsilon^2 + \mathcal{O}(\epsilon^3).$$

Como se puede ver, para dimensión finita, se recupera la aproximación de Taylor para los autovalores.

La corrección de los autovectores es

$$(2.26) \quad |0\rangle_\epsilon = (2, 1)^t - \epsilon \frac{2}{10}(1, -2)^t + \mathcal{O}(\epsilon^2) \approx \left(2 - \frac{\epsilon}{5}, 1 + \frac{2\epsilon}{5}\right)^t.$$

$$(2.27) \quad |1\rangle_\epsilon = (1, -2)^t + \epsilon \frac{2}{10}(2, 1)^t + \mathcal{O}(\epsilon^2) \approx \left(1 + \frac{2\epsilon}{5}, -2 + \frac{\epsilon}{5}\right)^t.$$

**Ejemplo 2.2.** Aplicación al oscilador armónico cuántico.

El Hamiltoniano correspondiente es  $H^{(0)} = \frac{1}{2m}\hat{p}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2$ , siendo  $m$  y  $\omega$  constantes que representan la masa y la frecuencia angular. Buscando factorizar el Hamiltoniano como el producto de dos partes conjugadas, llegamos a una descripción natural en términos de los denominados operadores escalera (*ladder operators*). Son los operadores de destrucción y creación

$$(2.28) \quad \hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left( \hat{x} + i \frac{\hat{p}}{m\omega} \right) \quad \text{y} \quad \hat{a}^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left( \hat{x} - i \frac{\hat{p}}{m\omega} \right).$$

Estos operadores cumplen que

$$(2.29) \quad \hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, \quad \hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle, \quad \text{y} \quad [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a} = 1.$$

Con  $n \in \mathbb{Z}$ . En el caso del oscilador armónico cuántico, las energías y los autoestados vienen determinados por (la demostración de esto se puede ver en [21])

$$(2.30) \quad E_j^{(0)} = \hbar\omega\left(j + \frac{1}{2}\right), \quad |j^{(0)}\rangle = \frac{(\hat{a}^\dagger)^j}{\sqrt{j!}}|0^{(0)}\rangle$$

donde el estado fundamental  $|0^{(0)}\rangle = \psi(x) = (C/\pi)^{1/4}e^{-Cx^2/2}$ , con  $C = m\omega/\hbar$ . Definimos  $d = C^{-1/2}$  como una escala natural de longitud, ya que  $|0^{(0)}\rangle$  se concentra en tono a  $|x| < d$ .

Una perturbación natural del Hamiltoniano, dado que tiene un término cuadrático, es introducir un término de orden cuártico

$$(2.31) \quad \delta H = \hbar\omega \frac{\hat{x}^4}{d^4} = \frac{m^2\omega^3}{\hbar} \hat{x}^4 = \frac{1}{4}\hbar\omega(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^4$$

que, efectivamente, tiene unidades de energía. El Hamiltoniano perturbado queda

$$(2.32) \quad H(\lambda) = H^{(0)} + \lambda \frac{1}{4}\hbar\omega(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^4.$$

La primera corrección a la energía es

$$(2.33) \quad \begin{aligned} E_0^{(1)} &= \langle 0^{(0)} | \frac{1}{4}\hbar\omega(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^4 | 0^{(0)} \rangle = \frac{1}{4}\hbar\omega \langle 0^{(0)} | (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^4 | 0^{(0)} \rangle \\ &= \frac{m^2\omega^3}{\hbar} \langle 0^{(0)} | \hat{x}^4 | 0^{(0)} \rangle = \frac{m^2\omega^3}{\hbar} \left( \frac{m\omega}{\hbar\pi} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-\frac{m\omega}{\hbar}x^2} dx \\ &= \frac{m^2\omega^3}{\hbar} \left( \frac{m\omega}{\hbar\pi} \right)^{1/2} \frac{3}{4} \left( \frac{\pi\hbar^5}{m^5\omega^5} \right)^{1/2} = \frac{3}{4}\hbar\omega. \end{aligned}$$

Para ver la relevancia de este método, constatar que hemos podido estimar el menor  $E \approx \frac{5}{4}\hbar\omega$  tal que la ecuación

$$(2.34) \quad -\frac{\hbar^2}{2m}\psi'' + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \left( 1 + 2\epsilon \frac{m\omega}{\hbar}x^2 \right) \psi - E\psi = 0.$$

tiene solución no trivial con convergencia suficientemente rápida a 0 en el infinito. Esta ecuación no es más que  $(H^{(0)} + \epsilon\delta H)\psi = E\psi$ .

**Ejemplo 2.3.** Este es el de mayor interés del capítulo. En el átomo de hidrógeno clásico, se considera que el electrón describe una órbita cerrada alrededor del núcleo. Sin embargo, en mecánica cuántica, el electrón ya no ocupa una posición fija y determinista, sino que sigue una distribución de probabilidad que se extiende en el espacio. Por tanto, en teoría y en una primera aproximación, existe una probabilidad no nula de que el electrón esté «dentro» del núcleo.

Para adaptarnos a esta posibilidad, introducimos una perturbación en el Hamiltoniano que describe el sistema en la que corregimos el potencial del campo eléctrico. De acuerdo a la ley de Gauss, la energía potencial debida a la interacción entre dos cargas e donde una de ellas se distribuye en una esfera sólida homogénea de radio  $R$  es:

$$(2.35) \quad V(r) = \begin{cases} -\frac{1}{2}Ke^2(3R^2 - r^2)/R^3, & r \leq R, \\ -Ke^2/r, & r > R \end{cases}.$$

En este caso  $R \approx 8,4184 \cdot 10^{-16}m$  es el radio de protón. Puede parecer problemático realizar este cambio, porque hemos alterado una función que en el origen valía infinito por otra que no. No obstante, desde un punto de vista físico, la probabilidad de que el electrón se encuentre en esa región es extremadamente pequeña y, por otro lado, la teoría de la perturbación la estamos empleando tan solo para realizar aproximaciones en los cálculos.

Podemos por tanto considerar la siguiente perturbación del potencial original

$$(2.36) \quad \delta H = \begin{cases} Ke^2\frac{1}{r} - \frac{1}{2}Ke^2(3R^2 - r^2)/R^3, & r \leq R, \\ 0, & r > R \end{cases}.$$

De esta forma cerca del origen anulamos el potencial original y lo sustituimos por la perturbación. Vamos a calcular la primera corrección de la energía asociada al estado fundamental, que es un estado no degenerado. Este estado viene descrito, como ya habíamos visto, por  $\psi(r) = (\pi r_0)^{1/2}e^{-r/r_0}$

$$(2.37) \quad E_1^{(0)} = \langle \psi^* | \delta H | \psi \rangle = \frac{1}{\pi r_0^3} \int_{B_R(0)} e^{2r/r_0} \left( \frac{Ke^2}{r} - \frac{1}{2}Ke^2(3R^2 - r^2)/R^3 \right).$$

Como  $R$  es muchísimo menor que  $r_0$  (5 órdenes de magnitud), podemos aproximar la exponencial dentro de  $B_R(0)$  por una función constante con valor el del origen, por lo que:

$$(2.38) \quad \begin{aligned} E_1^{(0)} &\approx \frac{1}{\pi r_0^3} \exp(2r/r_0) \Big|_{r=0} \int_{B_R(0)} \left( \frac{Ke^2}{r} - \frac{1}{2}Ke^2(3R^2 - r^2)/R^3 \right) \\ &= \frac{Ke^2}{\pi r_0^3} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^R \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{2}(3R^2 - r^2)/R^3 \right) r^2 \sin \phi \, dr d\phi d\theta \\ &= \frac{4Ke^2}{r_0^3} \int_0^R \left( r - \frac{3r^2}{2R} + \frac{r^4}{2R^3} \right) dr = \frac{Ke^2}{r_0^3} \frac{8R^2}{10} = -E_1 \frac{4}{5} \frac{R^2}{r_0^2}. \end{aligned}$$

Por tanto, pasamos de  $E_1$  a  $E_1 - \frac{4}{5}E_1(R/r_0)^2$ . El incremento es tan pequeño que es prácticamente indetectable en los experimentos, pero si el electrón se sustituye por un muón (una partícula con la misma carga que el electrón pero 207 veces más pesado), entonces sí es apreciable. Hay discusiones de alto nivel sobre la medida exacta del radio del protón. De hecho, hay una discrepancia entre el valor teórico predicho y el calculado experimentalmente que se conoce como «proton radius puzzle».

Este cálculo es válido para el estado fundamental, sin embargo, cuando consideramos niveles superiores de energía, aparecen multiplicidades en los estados, y debemos emplear el marco degenerado de la teoría de la perturbación.

## 2.2. Caso degenerado

Nos centramos en el autoespacio  $\mathbb{V}_N$  de dimensión  $N$  asociado al autovalor  $E_n^{(0)}$ , y descomponemos el espacio total de soluciones como suma directa  $\mathcal{H} = \mathbb{V}_N \oplus \hat{\mathbb{V}}$ . En  $\mathbb{V}_N$  elegimos una base de autoestados ortonormales:

$$|n^{(0)}; 1\rangle, |n^{(0)}; 2\rangle, \dots, |n^{(0)}; N\rangle.$$

Así,  $\mathbb{V}_N = \text{span}\{|n^{(0)}; k\rangle : 1 \leq k \leq N\}$  y  $\hat{\mathbb{V}} = \text{span}\{|p^{(0)}\rangle : H^{(0)}|p^{(0)}\rangle = E_p^{(0)}|p^{(0)}\rangle, E_p^{(0)} \neq E_n^{(0)}, p \in \mathbb{N}\}$ . Aunque los cálculos en general son más elaborados que en el caso no degenerado, y se pueden dar circunstancias que complican aún más el estudio, como que la energía no se desligue para estados distintos hasta órdenes mayores que 1 de la perturbación, nos centraremos únicamente en la primera corrección de la energía cuando la degeneración se rompe a orden 1. De manera similar al caso anterior, buscamos obtener la perturbación de un estado y su energía asociada a partir de un desarrollo en potencias análogo a (2.10), esto es, para cierto  $k$ , pasar de

$$(2.39) \quad E_n^{(0)} \longrightarrow E_{n,k}(\lambda) \quad |n^{(0)}; k\rangle \longrightarrow |n; k\rangle_\lambda.$$

Para ello habrá que calcular ciertos coeficientes  $E_{n,k}^{(p)} \in \mathbb{R}$  y  $|n^{(p)}; k\rangle \in \mathbb{V}_N$ ,  $p \geq 1$  (con  $\langle n^{(p)}; k | n^{(0)}; k \rangle = 0$ ). Estos coeficientes son análogos a los  $E_n^{(p)}$  y  $|n^{(p)}\rangle$  del caso no degenerado, y llegamos a ellos a partir de la ecuación

$$(2.40) \quad H(\lambda)|n; k\rangle_\lambda = E_{n,k}(\lambda)|n; k\rangle_\lambda$$

obteniendo identidades similares a (2.13) y (2.14). En particular, llegamos a que

$$(2.41) \quad \begin{aligned} (H^{(0)} - E_n^{(0)})|n^{(0)}; k\rangle &= 0 \\ (H^{(0)} - E_n^{(0)})|n^{(1)}; k\rangle &= (E_{n,k}^{(1)} - \delta H)|n^{(0)}; k\rangle. \end{aligned}$$

Si desarrollamos la segunda ecuación

$$(2.42) \quad \begin{aligned} (H^{(0)} - E_n^{(0)})|n^{(1)}; k\rangle &= (H^{(0)} - E_n^{(0)}) \left( \sum_{l \neq k} \langle n^{(0)}; l | n^{(1)}; k \rangle |n^{(0)}; l\rangle + \sum_{p \in \mathbb{N}} \langle p^{(0)} | n^{(1)}; k \rangle |p^{(0)}\rangle \right) \\ &= \sum_{p \in \mathbb{N}} \langle p^{(0)} | n^{(1)}; k \rangle (E_p^{(0)} - E_n^{(0)}) |p^{(0)}\rangle \\ &= (E_{n,k}^{(1)} - \delta H)|n^{(0)}; k\rangle. \end{aligned}$$

Vemos que

$$\delta H|n^{(0)}; k\rangle = E_{n,k}^{(1)}|n^{(0)}; k\rangle + \sum_{p \in \mathbb{N}} \langle p^{(0)} | n^{(1)}; k \rangle (E_n^{(0)} - E_p^{(0)}) |p^{(0)}\rangle.$$

Aquí podemos apreciar que los elementos  $|n^{(0)}; k\rangle$  diagonalizan  $\delta H$  (pero sólo dentro de  $\mathbb{V}_N$ ). Si ahora tomamos el producto escalar por  $\langle n^{(0)}; k |$ , obtenemos la primera corrección de la energía:

$$(2.43) \quad E_{n,k}(\lambda) \approx E_n^{(0)} + \lambda E_{n,k}^{(1)} = E_n^{(0)} + \lambda \langle n^{(0)}; k | \delta H | n^{(0)}; k \rangle.$$

En general tenemos que

$$(2.44) \quad \langle l^{(0)}; k | \delta H | n^{(0)}; k \rangle = E_{n,k}^{(1)} \delta_{l,k}.$$

lo que enfatiza la idea de que tenemos que buscar una base que diagonalice también  $\delta H$  en  $\mathbb{V}_N$ .

*Observación 2.4.* Si  $E_{n,k}^{(1)} \neq E_{n,l}^{(1)}$ , cuando  $l \neq k$ , entonces la base es «buena» y se deforma de manera continua al variar  $\lambda$ . Si no, hay que estudiar órdenes superiores de perturbación hasta que la degeneración se rompa. Hay un criterio para saber si una determinada base cumple esta propiedad de diagonalización:

**Teorema 2.5.** Dado un operador  $\delta H$  que actúa sobre un cierto subespacio  $\mathbb{V}_N$  y dada una base en dicho subespacio, si existe un operador Hermítico  $K$  que conmute con  $\delta H$  y tal que los estados de la base sean autoestados de  $K$  con diferentes autovalores, entonces  $\delta H$  es diagonal sobre  $\mathbb{V}_N$ .

*Demostración.* Escogemos dos elementos de la base  $|n^{(0)}; k\rangle$  y  $|n^{(0)}; s\rangle$  con  $k \neq s$  con autovalores  $\lambda_k$  y  $\lambda_s$  para  $K$ , respectivamente. Vemos que:

$$(2.45) \quad 0 = \langle n^{(0)}; k | [\delta H, K] | n^{(0)}; s \rangle = (\lambda_s - \lambda_k) \langle n^{(0)}; k | \delta H | n^{(0)}; s \rangle.$$

Se deduce que los elementos no diagonales deben anularse. ■



# CAPÍTULO 3

## La ecuación de Dirac

---

En este capítulo vamos a desarrollar una versión relativista de la ecuación de Schrödinger. La clave está en notar que en esta ecuación las derivadas espaciales son de segundo orden, mientras que la derivada temporal es de orden uno. Sin embargo, de acuerdo a la relatividad especial, tiempo y espacio deben tratarse de la misma manera, por lo que la ecuación debe ser modificada.

### 3.1. Nociones de relatividad especial

**Definición 3.1.** En relatividad especial, el *espacio-tiempo de Minkowski* es una variedad Lorentziana de curvatura nula isomorfa a  $\mathcal{M}_0 = (\mathbb{R}^4, \eta)$ , donde los *cuadrivectores* se denominan eventos y el tensor métrico  $\eta$  tiene signatura  $(1, 3)$ .

Los cuadrivectores se suelen escribir en el siguiente sistema de coordenadas:

$$(x^0, x^1, x^2, x^3) \mapsto (ct, x, y, z)$$

y el tensor métrico  $\eta$  adopta la siguiente forma:

$$\eta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -c^{-2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -c^{-2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -c^{-2} \end{pmatrix}.$$

La métrica de Minkowski<sup>1</sup> se escribe en forma diferencial como

$$d\tau^2 = dt^2 - c^{-2} (dx^2 + dy^2 + dz^2).$$

Para velocidades pequeñas,  $|v| \ll c$ ,  $d\tau$  es como el diferencial de tiempo.

**Definición 3.2.** El *grupo de Lorentz*  $\mathcal{L}$  es un subgrupo del grupo de Poincaré (o grupo de isometrías del espacio-tiempo de Minkowski) que no incluye traslaciones. Es isomorfo al grupo ortonormal generalizado  $O(1, 3)$ , el grupo de matrices de Lie que preservan la métrica de Minkowski.

**Proposición 3.3.** (*Principio de covarianza*) Las leyes de la física son invariantes frente a transformaciones entre sistemas de referencia dadas por el denominado grupo de covarianza, bajo una cierta representación. En relatividad especial, este grupo es el grupo de Lorentz. Por tanto, las leyes de la física no cambian bajo las transformaciones de Lorentz del espacio-tiempo.

---

<sup>1</sup>También es habitual escribirla como  $\eta = ds^2 = c^2 dt^2 - dx^2 - dy^2 - dz^2$ , que se deduce directamente del segundo postulado de la relatividad especial (que la velocidad de la luz  $c$  es constante en cualquier sistema de referencia inercial). Trabajando con esta fórmula y con la noción de tiempo propio, llegamos a la expresión que usamos más arriba.

**Definición 3.4.** El *cuadrimento* es el análogo relativista del momento lineal. Se define de la siguiente manera:

$$(3.1) \quad \mathbf{p} = m \frac{d\vec{s}}{d\tau} = \left( \frac{mc}{\sqrt{1-v^2/c^2}}, \frac{mv_x}{\sqrt{1-v^2/c^2}}, \frac{mv_y}{\sqrt{1-v^2/c^2}}, \frac{mv_z}{\sqrt{1-v^2/c^2}} \right).$$

*Observación 3.5.*

- El cuadrimento cumple  $\|\mathbf{p}\|_\eta^2 = \mathbf{p}\eta\mathbf{p} = \frac{1}{1-v^2/c^2} \left( m^2 - m^2 \left( \frac{v_x^2}{c^2} + \frac{v_y^2}{c^2} + \frac{v_z^2}{c^2} \right) \right) = m^2$ . Esta longitud es igual para todos los observadores, ya que es invariante frente a las transformaciones de Lorentz.
- Para velocidades pequeñas, las tres últimas coordenadas del cuadrimento aproximan el momento clásico. En cuanto a la primera coordenada, si desarrollamos por Taylor

$$(3.2) \quad \frac{mc}{\sqrt{1-v^2/c^2}} = mc + \frac{1}{c} \cdot \frac{1}{2}mv^2 + \mathcal{O}(v^4)$$

y multiplicamos por  $c$ , observamos que  $c \cdot \mathbf{p}^0 \approx mc^2 + K$ , donde  $K = \frac{1}{2}mv^2$  es la energía cinética.

- Por tanto, escribimos  $\mathbf{p} = (c^{-1}E, \vec{p})$ , siendo  $E$  es la energía relativista y  $\vec{p}$  el momento lineal relativista. A diferencia de lo que ocurre en mecánica clásica, donde hay leyes separadas para la conservación del momento y de la energía, en mecánica relativista hay una ley de conservación de una cantidad que combina la anteriores. Tomando la métrica al cuadrado del cuadrimento  $\|\mathbf{p}\|^2 = (c^{-2}E)^2 - c^{-2}\|\vec{p}\|^2 = m^2$ , llegamos a la famosa fórmula

$$(3.3) \quad E^2 = c^4\|\vec{p}\|^2 + m^2c^4$$

que, para  $\vec{p} = 0$ , no es más que  $E = mc^2$ .

## 3.2. La ecuación de Klein-Gordon

Al igual que hacíamos con la ecuación de Schrödinger, podemos cuantizar canónicamente la ecuación anterior (3.3). Para ello, asociamos a cada magnitud su correspondiente operador hermitico según

$$(3.4) \quad E \mapsto i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad \|\mathbf{p}\|^2 \mapsto -\hbar^2 \Delta$$

y obtenemos la **ecuación de Klein-Gordon**<sup>2</sup>

$$(3.5) \quad \hbar^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} - c^2 \hbar^2 \Delta \Psi + m^2 c^4 \Psi = 0.$$

Es más habitual trabajar en unidades relativistas, en las que consideramos  $c = 1$  adimensional, por lo que 299792458 metros equivalen a 1 segundo y pasamos a medir tiempo y espacio en las mismas unidades<sup>3</sup>. En estas coordenadas  $(t, x, y, z)$  la ecuación se escribe

$$(3.6) \quad \hbar^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} - \hbar^2 \Delta \Psi + m^2 \Psi = 0$$

<sup>2</sup>En Teoría Cuántica de Campos, esta ecuación describe a partículas libres de espín 0.

<sup>3</sup>Por ejemplo, la transformación de Lorentz para el tiempo en unidades relativistas es  $t' = (t - vx)/\sqrt{1-v^2}$ , siendo  $t$  y  $t'$  tiempos,  $x$  la posición y  $v$  la velocidad. Haciendo un análisis dimensional se reescribe esta transformación en unidades no relativistas como  $t' = (t - \frac{v}{c^2}x)/\sqrt{1-v^2/c^2}$ .

ó también

$$(3.7) \quad \left( \square + \frac{m^2}{\hbar^2} \right) \Psi = 0.$$

El operador  $\square$  es el D'Alembertiano. La ecuación de Klein-Gordon, del mismo modo que la ecuación de Dirac, que veremos más adelante, presentan invarianza frente a las transformaciones de Lorentz (son covariantes Lorentz). La ecuación de Schrödinger no cumple esta propiedad, pues, como se ha mencionado antes, trata al tiempo y al espacio de manera diferente. Es, por tanto, una ley aproximada, válida sólo para límites no relativistas, pero no puede ser universal si no es coherente con un principio fundamental como el de covarianza.

*Observación 3.6.* En un principio podría parecer que la ecuación (3.5) es una versión relativista muy natural de la de Schrödinger, pero es una ecuación de segundo orden en el tiempo, por lo que su evolución no queda completamente determinada por el estado inicial  $\Psi(\vec{x}, t = 0)$  como ocurría antes, y no es posible definir una corriente de densidad que sea definida positiva.

### 3.3. La ecuación de Dirac

Intentamos escribir la la ecuación de Klein-Gordon en la forma común de Hamiltonianos y autoestados. Partiendo de (3.3), una primera idea podría ser definir el operador siguiendo que  $E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$ , con lo que la ecuación quedaría:

$$(3.8) \quad i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi, \quad H = \sqrt{\mathbf{p}^2 c^2 + m^2 c^4}.$$

Sin embargo, no es evidente el significado de esta raíz. Podemos intentar factorizarla para el caso de velocidades pequeñas:

$$(3.9) \quad \begin{aligned} H &= mc^2 \sqrt{1 + \frac{\mathbf{p}^2}{m^2 c^2}} = mc^2 \left[ 1 + \frac{\mathbf{p}^2}{2m^2 c^2} - \frac{1}{8} \left( \frac{\mathbf{p}}{m^2 c^2} \right)^2 + \dots \right] \\ &= mc^2 + \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{1}{8} \frac{\mathbf{p}^4}{m^3 c^2} + \dots \end{aligned}$$

Aunque las correcciones relativistas de la energía se pueden obtener por este método, no es del todo satisfactorio trabajar con un operador en forma de serie, ya que la teoría pierde localidad. La idea de Dirac en 1928 fue factorizar la ecuación de manera algebraica para reducir el orden, de modo similar a como se hace con la ecuación de ondas.

Antes de continuar con esta idea, conviene prestar atención a la siguiente observación: considerar al Hamiltoniano como una raíz cuadrada obliga a considerar también su versión negativa, lo que parece implicar la existencia de soluciones con energías negativas. Esta idea condujo al descubrimiento del electrón con carga positiva, o positrón, y, de modo más general, a la existencia de antipartículas. Mencionaremos esta idea más adelante una vez una vez hayamos estudiado la forma que tienen las soluciones a la ecuación de Dirac.

Por el momento, intentamos factorizar la ecuación (3.6) como el producto de dos factores:

$$(3.10) \quad \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + i\hbar(\alpha_1 \frac{\partial}{\partial x} + \alpha_2 \frac{\partial}{\partial y} + \alpha_3 \frac{\partial}{\partial z}) - \beta m \right) \left( i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} + i\hbar(\alpha_1 \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \alpha_2 \frac{\partial \Psi}{\partial y} + \alpha_3 \frac{\partial \Psi}{\partial z}) - \beta m \Psi \right) = 0.$$

Del segundo de ellos obtenemos otra ecuación cuyas soluciones los son también de (3.6) (aunque no a la inversa).

$$(3.11) \quad i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} + i\hbar \left( \alpha_1 \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \alpha_2 \frac{\partial \Psi}{\partial y} + \alpha_3 \frac{\partial \Psi}{\partial z} \right) - \beta m \Psi = 0.$$

Esta ecuación se puede escribir de manera más compacta (de hecho, en el siguiente capítulo usaremos principalmente esta notación) tomando  $\boldsymbol{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$

$$(3.12) \quad (i\hbar\partial_t + \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} - \beta m) \Psi = 0.$$

Si imponemos la factorización anterior, los coeficientes deben cumplir las siguientes condiciones:

$$(3.13) \quad \begin{aligned} \alpha_i^2 &= 1, & \{\alpha_i, \alpha_j\} &= \alpha_i\alpha_j + \alpha_j\alpha_i = 0 \text{ para } i \neq j, \quad 1 \leq i, j \leq 3. \\ \beta^2 &= 1, & \{\alpha_i, \beta\} &= \alpha_i\beta + \beta\alpha_i = 0, \quad 1 \leq i \leq 3. \end{aligned}$$

Dado que esta propiedad de anticonmutatividad no se da en los números reales ni en los complejos, Dirac sugirió que fueran matrices. Esto implica que  $\Psi$  deja de ser una función escalar y nos exige reinterpretar su significado.

En la ecuación (3.11) es natural definir el Hamiltoniano como

$$(3.14) \quad H_{\text{Dirac}} = -i\hbar \left( \alpha_1 \frac{\partial}{\partial x} + \alpha_2 \frac{\partial}{\partial y} + \alpha_3 \frac{\partial}{\partial z} \right) + \beta m.$$

Como pedimos que sea autoadjunto, las matrices  $\alpha_\mu$  y  $\beta$  deben ser hermíticas.

*Observación 3.7.* Ya había antecedentes con la interpretación de constantes como matrices en física cuántica. Por ejemplo, en el estudio del momento magnético del electrón, Pauli necesitó unas constantes  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  y  $\sigma_3$  que debían cumplir

$$(3.15) \quad \sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma_3^2 = 1, \quad \sigma_1\sigma_2 - \sigma_2\sigma_1 = 2i\sigma_3, \quad \sigma_2\sigma_3 - \sigma_3\sigma_2 = 2i\sigma_1, \quad \sigma_3\sigma_1 - \sigma_1\sigma_3 = 2i\sigma_2.$$

**Proposición 3.8.** *Las matrices de Pauli*

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad y \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

cumplen (3.15).

*Demostración.* La demostración es trivial. Sólo hace falta comprobarlo. Por ejemplo,  $\sigma_1^2 = \text{Id}$ ,

$$\sigma_2\sigma_3 - \sigma_3\sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 2i \\ 2i & 0 \end{pmatrix} = 2i\sigma_1. \quad \blacksquare$$

**Proposición 3.9.** *Las matrices de Pauli también cumplen las relaciones de anticonmutación (3.13).*

*Demostración.* Lo hacemos para un caso, e.g.

$$\sigma_2\sigma_3 + \sigma_3\sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & -i \\ -i & 0 \end{pmatrix} = 0. \quad \blacksquare$$

*Observación 3.10.* Puesto que  $0 = \sigma_i\sigma_j + \sigma_j\sigma_i = \sigma_i\sigma_j - \sigma_j\sigma_i + 2\sigma_j\sigma_i = 2i\sigma_k + 2\sigma_j\sigma_i$ , tenemos que  $i\sigma_k = -\sigma_j\sigma_i = \sigma_i\sigma_j$ , por lo que el álgebra de las matrices de Pauli se comporta de manera muy parecida a la de los cuaterniones. Esto no es coincidencia, y tiene que ver con el que estas matrices forman una base del álgebra de Lie asociada al grupo de Lie de los cuaterniones de módulo 1.

**Proposición 3.11.** No podemos extender el conjunto de matrices de Pauli dentro de  $\mathcal{M}_{2 \times 2}(\mathbb{C})$  para satisfacer las relaciones de anticonmutación que exige la ecuación (3.11), es decir, no existe ninguna matriz  $\alpha_4 \in \mathcal{M}_{2 \times 2}(\mathbb{C})$  no nula tal que (3.13) se verifique simultáneamente con ella y con las matrices de Pauli.

*Demostración.* Sea  $\alpha_4 = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$ ,  $a, b, c, d \in \mathbb{C}$ . Tenemos que

$$0 = \alpha_1 \alpha_4 + \alpha_4 \alpha_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c & d \\ a & b \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} b & a \\ d & c \end{pmatrix}.$$

$$0 = \alpha_2 \alpha_4 + \alpha_4 \alpha_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -ic & -id \\ ia & ib \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} ib & -ia \\ id & -ic \end{pmatrix}.$$

$$0 = \alpha_3 \alpha_4 + \alpha_4 \alpha_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ -c & -d \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} a & -b \\ c & -d \end{pmatrix}.$$

De la primera y segunda líneas deducimos que  $b = -c$  y que  $ib = ic$ , por lo que  $b = c = 0$ . De la tercera línea sacamos que  $a = -a$  y que  $d = -d$ , por lo que también  $a = d = 0$ . ■

**Proposición 3.12.** La dimensión más baja para la que (3.13) tiene soluciones hermíticas es mayor o igual que 4.

*Demostración.* Al ser hermíticas, diagonalizan en una base de autovalores reales, pero, dado que  $\alpha_i^2 = \beta^2 = 1$ , estos autovalores deben ser  $\pm 1$ . Al mismo tiempo, la traza debe ser 0. Por ejemplo,

$$\alpha_i = -\beta \alpha_i \beta,$$

sabiendo que  $\text{tr}(AB) = \text{tr}(BA)$ , se tiene que

$$\text{tr}(\alpha_i) = \text{tr}(\beta^2 \alpha_i) = \text{tr}(\beta \alpha_i \beta) = -\text{tr}(\alpha_i) = 0.$$

Para  $\beta$  se haría de manera similar. De esto se deduce que el número de autovalores  $+1$  y  $-1$  es igual y, por tanto, la dimensión de las matrices  $\alpha_\mu$  y  $\beta$  debe ser par. La dimensión  $N = 2$  queda descartada porque ya hemos visto que las matrices de Pauli verifican las condiciones pero no admiten una cuarta matriz. La dimensión mínima, por tanto, ha de ser 4. Se pueden estudiar otras dimensiones pero excede el propósito de este trabajo. ■

Una posible solución de estas matrices dada por Dirac en [3] es:

$$(3.16) \quad \alpha_j = \begin{pmatrix} O & \sigma_j \\ \sigma_j & O \end{pmatrix}, \quad j = 1, 2, 3 \quad \text{y} \quad \beta = \begin{pmatrix} I & O \\ O & -I \end{pmatrix}.$$

Sin embargo, este conjunto de matrices genera infinitas soluciones al problema (3.13) por conjugación con matrices unitarias, que no es más que un cambio de base a una base ortonormal.

**Proposición 3.13.** Dado  $\{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \beta\}$  como en (3.16), el conjunto  $\{U^{-1} \alpha_\mu U, U^{-1} \beta U : U \in \mathcal{M}_{4 \times 4}(\mathbb{C}), U^\dagger U = I\}_{\mu=1}^3$  está formado por matrices hermíticas que también resuelven (3.13).

*Demostración.* Evidentemente son hermíticas,  $(U^{-1} \alpha_\mu U)^\dagger = (U^\dagger \alpha_\mu U)^\dagger = U^\dagger \alpha_\mu^\dagger (U^\dagger)^\dagger = U^\dagger \alpha_\mu U = U^{-1} \alpha_\mu U$ . Veamos que cumplen (3.13):

$$(U^{-1} \alpha_\mu U)^2 = (U^{-1} \alpha_\mu U) (U^{-1} \alpha_\mu U) = U^{-1} \alpha_\mu \alpha_\mu U = U^{-1} U = I.$$

$$\begin{aligned} \{U^{-1} \alpha_\nu U, U^{-1} \alpha_\nu U\} &= (U^{-1} \alpha_\mu U) (U^{-1} \alpha_\nu U) + (U^{-1} \alpha_\nu U) (U^{-1} \alpha_\mu U) \\ &= U^{-1} \alpha_\mu \alpha_\nu U + U^{-1} \alpha_\nu \alpha_\mu U = U^{-1} (\alpha_\mu \alpha_\nu + \alpha_\nu \alpha_\mu) U = O. \end{aligned}$$

Para  $\beta$  se comprueba igual. ■

**Proposición 3.14.** No hay más soluciones a (3.13) que las dadas en la Proposición 3.13.

*Demostración.* Ver [8]. ■

Visto esto, llegamos por fin a:

**Definición 3.15.** La *ecuación de Dirac* describe partículas con masa  $m$  y espín  $\frac{1}{2}$  y es coherente con los postulados de la mecánica cuántica y la relatividad especial. Se escribe

$$(3.17) \quad i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left( -i\hbar \left( \alpha_1 \frac{\partial}{\partial x} + \alpha_2 \frac{\partial}{\partial y} + \alpha_3 \frac{\partial}{\partial z} \right) + \beta m \right) \Psi$$

con los coeficientes satisfaciendo las propiedades anteriores (3.13).

### 3.3.1. Las matrices gamma

En este punto es conveniente asentar ciertos conocimientos: Las soluciones a la ecuación de Dirac son funciones de cuatro componentes tales que, dadas unas coordenadas espacio-temporales definidas,  $\Psi \in \mathbb{C}^4$  y se comportan como biespinores o espinores de Dirac, que interpretamos como una superposición de una partícula con espín arriba, otra con espín abajo, una antipartícula con espín arriba y otra antipartícula con espín abajo. El espín se discute en más detalle en la sección 4.1. Si seguimos prestando atención a las matrices, encontramos una definición especialmente importante:

**Definición 3.16.** Las matrices gamma o matrices de Dirac  $\{\gamma_0, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3\}$  son un conjunto de matrices que satisfacen la relación de anticonmutación

$$(3.18) \quad \gamma^\mu \gamma^\nu + \gamma^\nu \gamma^\mu = 2\eta^{\mu\nu} I_{4 \times 4},$$

donde  $\eta^{\mu\nu}$  es la métrica de Minkowski. Las propiedades algebraicas de estas matrices se relacionan con las simetrías espacio-temporales. Son

$$(3.19) \quad \gamma^0 = \beta = \begin{pmatrix} I & O \\ O & -I \end{pmatrix} = \sigma^4 \otimes I \quad \text{y} \quad \gamma^j = \beta \alpha_j = \begin{pmatrix} O & \sigma_j \\ -\sigma_j & O \end{pmatrix} = i\sigma^2 \otimes \sigma^j, \quad j = 1, 2, 3.$$

Si las desarrollamos,

$$\gamma^0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \gamma^1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\gamma^2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \gamma^3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Si tomamos el sistema de coordenadas como  $(t, x, y, z) = (x^0, x^1, x^2, x^3)$  la ecuación de Dirac se puede formular con estas matrices de una manera covariante, tratando al tiempo y al espacio por igual

$$(3.20) \quad \boxed{\left( i\hbar \sum_{\mu=0}^3 \gamma^\mu \partial_\mu - m \right) \Psi = 0.}$$

No hay más que multiplicar por  $\beta$  en (3.17). La ecuación de Dirac se escribe de manera más compacta con la notación *slash* de Feynman:

$$(3.21) \quad \boxed{(i\hbar \not{\partial} - m) \Psi = 0}^4$$

donde  $\not{\partial} = \gamma^0 \partial_0 + \gamma^1 \partial_1 + \gamma^2 \partial_2 + \gamma^3 \partial_3$ . En unidades de Planck, donde también  $\hbar = 1$ , se escribe  $(i\not{\partial} - m) \Psi = 0$ .

<sup>4</sup>Recordemos que estamos escribiendo en unidades relativistas. En unidades no relativistas sería  $(i\hbar \not{\partial} - mc) \Psi = 0$ .

**Definición 3.17.** Sea la matriz unitaria

$$U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} I & I \\ -I & I \end{pmatrix}$$

Si en la proposición 3.13 tomamos la transformación ortogonal por  $U$  y realizamos la misma operación que para obtener las matrices de Dirac, llegamos a la *representación de Weyl o representación quiral*.

### 3.3.2. Interpretación probabilística

¿Qué interpretación podemos dar a esta función de onda, que ya no es escalar? ¿Se puede recuperar un significado probabilista? Resulta que, de nuevo,  $\|\Psi\|^2$  es la densidad de probabilidad. Tan solo debemos comprobar que es independiente del tiempo. De la ecuación, deducimos que

$$(3.22) \quad i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \implies \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} H\Psi, \quad \frac{\partial \Psi^\dagger}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} (H\Psi)^\dagger$$

Definimos la densidad de probabilidad  $\rho(x, t) = \Psi^\dagger \Psi = \|\Psi\|^2$

$$(3.23) \quad \begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \frac{\partial \rho}{\partial x_0} = \Psi^\dagger \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{\partial \Psi^\dagger}{\partial t} \Psi = -\frac{i}{\hbar} [\Psi^\dagger H\Psi - (H\Psi)^\dagger \Psi] \\ &= -\frac{i}{\hbar} \left[ \Psi^\dagger \left( -i\hbar \sum_{k=1}^3 \alpha_k \frac{\partial \Psi}{\partial x_k} + \beta m \Psi \right) - \left( -i\hbar \sum_{k=1}^3 \alpha_k \frac{\partial \Psi}{\partial x_k} + \beta m \Psi \right)^\dagger \Psi \right] \\ &= -\sum_{k=1}^3 \left( \Psi^\dagger \alpha_k \frac{\partial \Psi}{\partial x_k} + \frac{\partial \Psi^\dagger}{\partial x_k} \alpha_k \Psi \right) = -\sum_{k=1}^3 \frac{\partial (\Psi^\dagger \alpha_k \Psi)}{\partial x_k}. \end{aligned}$$

Definimos la corriente de probabilidad

$$(3.24) \quad J = \begin{pmatrix} \Psi^\dagger \alpha_1 \Psi \\ \Psi^\dagger \alpha_2 \Psi \\ \Psi^\dagger \alpha_3 \Psi \end{pmatrix}.$$

Tenemos

$$(3.25) \quad \frac{\partial \rho}{\partial x_0} = -\nabla \cdot J.$$

Despejando e integrando en una bola de radio  $R$ .

$$(3.26) \quad \frac{\partial}{\partial x_0} \int_{\mathbb{R}^3} \rho = \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\partial \rho}{\partial x_0} = \lim_{R \rightarrow \infty} \int_{B_R(0)} \frac{\partial \rho}{\partial x_0} = \lim_{R \rightarrow \infty} \int_{B_R(0)} -\nabla \cdot J = \lim_{R \rightarrow \infty} \int_{\partial B_R(0)} -J \cdot d\sigma = 0.$$

En los dos últimos pasos hemos usado respectivamente el Teorema de la Divergencia y la suposición de que  $J \rightarrow 0$  suficientemente rápido. Solo quedaría normalizar la función de onda para que  $\int_{\mathbb{R}^3} \rho = 1$ .



# El Hamiltoniano de la estructura fina

---

Vamos, por fin, a deducir el Hamiltoniano de la estructura fina. La idea consiste en llegar a una ecuación de la forma

$$(4.1) \quad i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi$$

donde  $H$  será el Hamiltoniano original de la ecuación de Schrödinger, más una serie de términos adicionales que corresponden a distintos efectos que la ecuación inicial no capturaba, entre los que se encuentran los efectos relativistas y de interacción entre el espín y el campo magnético generado por el movimiento relativo del protón. Recordando la sección anterior, habíamos desembocado, trabajando con la energía relativista, en la ecuación de Dirac, con la misma forma que la ecuación anterior pero con Hamiltoniano

$$(4.2) \quad H_{\text{Dirac}} = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2$$

que era covariante Lorentz y lineal en la derivada temporal. Por construcción, a partir de la cuantización de (3.5), esta ecuación ya contiene información sobre las correcciones relativistas, tal como se sugería en (3.9). Sin embargo, a fin de desarrollar un modelo más preciso del comportamiento del átomo de hidrógeno, hemos de tener en cuenta efectos adicionales que veremos a continuación.

## 4.1. Momento angular orbital y espín

De manera análoga al operador asociado al momento lineal, existen operadores asociados al momento angular. Distinguiamos entre el momento angular orbital  $\mathbf{L}$ , el momento angular de espín  $\mathbf{S}$  y el momento angular total  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ . En el átomo de hidrógeno, todos llevan asociados un espectro de autovalores cuantizado.

**Definición 4.1.** El momento angular orbital se define, al igual que en mecánica clásica, como

$$(4.3) \quad \mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$$

donde  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  y  $\mathbf{p}$  es el operador de momento lineal. Esta magnitud es vectorial,  $\mathbf{L} = (L_x, L_y, L_z)$ , y sus coordenadas satisfacen unas relaciones de conmutación que lo conforman con una de estructura de álgebra de Lie  $\mathfrak{so}(3)$ :

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z, \quad [L_y, L_z] = i\hbar L_x, \quad [L_z, L_x] = i\hbar L_y.$$

Es decir,

$$[L_j, L_k] = i\hbar \sum_{n=1}^3 \varepsilon_{jkn} L_n$$

donde  $\varepsilon_{jkn}$  es el símbolo de Levi-Civita y actúa como constante de estructura de el álgebra. (Ver anexos (D.3)) De manera más compacta, escribimos

$$\mathbf{L} \times \mathbf{L} = i\hbar\mathbf{L}.$$

Definimos el cuadrado de la magnitud del momento angular orbital como

$$(4.4) \quad \mathbf{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2.$$

Este operador es un invariante de Casimir del álgebra de Lie  $\mathfrak{so}(3)$  generada por las componentes de  $\mathbf{L}$ , ya que

$$[\mathbf{L}^2, L_x] = [\mathbf{L}^2, L_y] = [\mathbf{L}^2, L_z] = 0.$$

En los apéndices (A.1) se puede ver que se cumplen las siguientes relaciones:

$$(4.5) \quad H\psi = E_n\psi$$

$$(4.6) \quad \mathbf{L}^2\psi = \hbar^2 l(l+1)\psi$$

$$(4.7) \quad L_z\psi = \hbar m_l\psi.$$

Por tanto, el momento angular tiene un valor cuantizado  $L = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ . El número cuántico  $l$  es el número azimutal y toma valores  $l \in \{0, \dots, n-1\}$ , mientras que  $m_l$  es el número magnético y  $m_l \in \{-l, -l+1, \dots, l-1, l\}$ .

**Definición 4.2.** El *espín* es un fenómeno cuántico que actúa como momento angular «intrínseco» de una partícula. Sin embargo, no es un movimiento (en el sentido de una rotación), pues es invariante a los efectos relativistas para distintos observadores, que tan solo diferirán en su dirección, pero no en su magnitud. Es una propiedad de las partículas, un número cuántico como la carga o la masa.

Aunque cada tipo de partícula posee un espín diferente, es de especial importancia el del electrón, pues su descubrimiento inicio esta teoría y surgió en el contexto del estudio de la *estructura fina* de las líneas espectrales del hidrógeno que da nombre a este trabajo, así como de experimentos como el de Stern-Gerlach (1922). Los trabajos de Pauli, Goudsmit y Uehlnbeck en 1925 sugirieron que además de los números cuánticos  $n$ ,  $l$  y  $m_l$ , era necesario un cuarto número para determinar el comportamiento del electrón. Este número, denotado  $m_s$ , es la componente  $z$  del espín. En la teoría actual, el espín se describe por un operador  $\mathbf{S}$ , que toma valores  $S = \hbar\sqrt{s(s+1)}$ , y su componente  $S_z$ , que toma valores  $\hbar m_s$ . Al igual que para el caso anterior, esperamos que  $m_s \in \{-s, -s+1, \dots, s-1, s\}$ . En el caso del electrón  $s = 1/2$  y  $m_s = \pm 1/2$ .

Para partículas con este espín, el operador asociado es

$$(4.8) \quad \mathbf{S} = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}$$

con  $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  formado por las matrices de Pauli. El operador de espín obedece las mismas leyes de conmutación que el de momento angular:

$$(4.9) \quad [S_j, S_k] = i\hbar \sum_{n=1}^3 \varepsilon_{jkn} S_n.$$

Es importante señalar que la existencia del espín introduce un grado de libertad en la función de onda que describe a la partícula. En algún sentido, tiene que ver con su «orientación». Por tanto, ahora será una función vectorial, un biespinor, con una coordenada que representa el espín arriba y otra el espín abajo. A veces se escribe  $\Psi = \Psi_1|+\rangle + \Psi_2|-\rangle$ , pero nosotros escribiremos  $\Psi = (\Psi_1, \Psi_2) \in \mathbb{C}^2$ . En la ecuación de Dirac la función de onda tenía cuatro componentes, ya que añade dos grados de libertad más correspondientes a la presencia de un positrón con ambos posibles espines. En realidad, uno de los grandes éxitos de la ecuación de Dirac fue la predicción teórica del espín, como mencionaremos más adelante y se puede ver en [3] y en [2].

**Definición 4.3.** El *momento angular total*  $\mathbf{J}$  es la suma de los anteriores  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ . Este operador cumple

$$(4.10) \quad \mathbf{J}^2\psi = \hbar^2 j(j+1)\psi,$$

por lo que su módulo está dado por  $J = \sqrt{j(j+1)}\hbar$ , donde  $j$  es el número cuántico de momento angular total y verifica que

$$(4.11) \quad j = l + s \quad \text{o} \quad j = l - s$$

pero siempre es positivo. De manera análoga a los casos anteriores, su proyección sobre el eje  $z$  cumple  $J_z\psi = \hbar m_j\psi$ , con  $m_j \in \{-j, -j+1, \dots, 0, \dots, j-1, j\}$ .

## 4.2. La ecuación de Pauli

Aquí vamos a estudiar el espín desde la ecuación de Pauli, viendo además a esta ecuación como un límite no relativista de la ecuación de Dirac. Comenzamos acoplando<sup>1</sup> la ecuación de Dirac a un campo electromagnético

$$(4.12) \quad i\hbar\partial_t\Psi = \left( c\boldsymbol{\alpha} \cdot \left( \mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) + \beta mc^2 + e\Phi \right) \Psi$$

donde  $\mathbf{A}$  es el potencial vectorial y  $\Phi$  es el potencial escalar. Escribiendo  $\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_l \\ \Psi_s \end{pmatrix}$ , la ecuación queda

$$(4.13) \quad \begin{cases} i\hbar\partial_t\Psi_l = c\boldsymbol{\sigma} \cdot \left( \mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) \Psi_s + mc^2\Psi_l + e\Phi\Psi_l \\ i\hbar\partial_t\Psi_s = c\boldsymbol{\sigma} \cdot \left( \mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) \Psi_l - mc^2\Psi_s + e\Phi\Psi_s. \end{cases}$$

Si  $\Psi$  es un autoestado con energía  $\mathcal{E}$ , en el límite no relativista  $\mathcal{E} \approx mc^2$ , por lo que la segunda ecuación se puede escribir de manera aproximada como  $2mc\Psi_s = \boldsymbol{\sigma} \cdot \left( \mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) \Psi_l$ . Con un pequeño acto de fe, sabiendo que en mecánica clásica  $p = mv$ , vemos que el ratio entre  $\Psi_s$  y  $\Psi_l$  es del orden de  $v/c$ , por lo que  $\Psi_s$  es la parte «pequeña» del espinor y  $\psi_l$ , la parte grande. Sustituyendo esta ecuación aproximada en la primera, nos queda

$$(4.14) \quad i\hbar\partial_t\Psi_l = \frac{1}{2m} \left( \boldsymbol{\sigma} \cdot \left( \mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) \right)^2 \Psi_l + mc^2\Psi_l + e\Phi\Psi_l.$$

El haber obtenido dos ecuaciones acopladas es lo que involucra la existencia del espín y su interacción con los campos electromagnéticos, ya que en ausencia de estos, ambas partes del biespinor se podrían separar y expresar con ecuaciones individuales.

**Lema 4.4.** Tenemos la siguiente fórmula (que también es válida para operadores)

$$(4.15) \quad (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{u})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{v}) = \mathbf{u} \cdot \mathbf{v} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{u} \times \mathbf{v}).$$

*Demostración.* Ver anexos (D.3). ■

Aplicándola a la ecuación (4.14), tenemos que

$$\begin{aligned} \left( \boldsymbol{\sigma} \cdot \left( \mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) \right)^2 &= \left( \mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right)^2 + i\boldsymbol{\sigma} \cdot \left( \mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) \times \left( \mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) \\ &= \left( \mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right)^2 - i\frac{e}{c}\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{p} \times \mathbf{A} + \mathbf{A} \times \mathbf{p}) \\ &= \left( \mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right)^2 - i\frac{e}{c}\boldsymbol{\sigma} \cdot (-i\hbar(\nabla \times \mathbf{A})) \\ &= \left( \mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right)^2 - \frac{e\hbar}{c}\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}, \end{aligned}$$

<sup>1</sup>No entramos a explicar porque el acoplamiento se hace de esta manera. Tan solo decir que es la manera más sencilla de obtener un acoplamiento introduciendo una sustitución que sea *gauge* invariante.

con  $\mathbf{B}$  el campo magnético.

**Definición 4.5.** Si en (4.14) escribimos  $\Psi_l = \Psi e^{-imc^2t/\hbar}$ , conseguimos separar la contribución a la energía aportada por la masa en reposo, ya que  $\partial_t \Psi_l = \partial_t \Psi e^{-imc^2t/\hbar} - \frac{imc^2}{\hbar} \Psi e^{-imc^2t/\hbar}$ . Eliminando las exponenciales, obtenemos la *ecuación de Pauli*:

$$(4.16) \quad i\hbar \partial_t \Psi = \left( \frac{1}{2m} \left( \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + e\Phi - \frac{e\hbar}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} \right) \Psi.$$

Obtener esta ecuación a partir de la de Dirac ayudó a confirmar que la nueva ecuación era más fundamental. Por otro lado, trabajando con funciones escalares como en la ecuación de Schrödinger, el término  $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}$  no habría aparecido, pero es precisamente este término el que sugiere la existencia de un comportamiento magnético anómalo por parte de electrón, que resulta ser dos veces más fuerte de lo que se esperaría en el modelo clásico. Este fenómeno es el espín.

### 4.3. La constante de estructura fina

**Definición 4.6.** La *constante de estructura fina* es una constante física definida por Arnold Sommerfeld en 1916 como la razón entre el momento del electrón clásico orbitando con un radio  $r_0$ , y el momento clásico que tendría si viajara a la velocidad de la luz. Su valor es

$$(4.17) \quad \alpha = \frac{Ke^2}{\hbar c}$$

en unidades del sistema internacional ( $K$  es la constante de Coulomb). Esta constante mide la intensidad de la fuerza electromagnética y tiene un valor aproximado de  $\frac{1}{137}$  (constantes similares permiten comparar la intensidad relativa entre la cuatro fuerzas fundamentales del universo). No obstante, es más habitual expresarla en unidades gaussianas, donde  $K = 1$  y la carga eléctrica se mide en estatoculombios. En estas unidades, el potencial eléctrico se expresa  $V = e^2/r$ . Lo importante es que se puede comprobar que la constante es adimensional, por lo que su valor no depende del sistema de unidades escogido. Si recordamos la definición del radio de Bohr,  $r_0 = \hbar^2/(Kme^2)$  (o  $\hbar^2/(me^2)$  en unidades gaussianas), vemos que  $r_0 = \hbar^2/(m\alpha)$ . Igualando la fuerza centrífuga a la eléctrica,  $F = mv^2/r_0 = e^2/r_0^2$ , vemos que  $v = -e/\sqrt{mr_0}$ . Como el momento clásico es  $p = mv$ , concluimos que, efectivamente,  $\alpha = p/(mc)$ .

Esta constante permite también medir la intensidad de las desviaciones en los niveles energéticos al incorporar las correcciones. Podemos observar que

$$(4.18) \quad H^{(0)} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + v \approx \frac{1}{2} \alpha^2 mc^2$$

pero, como veremos en el capítulo siguiente, la escala de energía para el resto de términos del Hamiltoniano de la estructura fina es  $\alpha^4 mc^2$ , luego son más pequeños en un orden  $\alpha^2$ . Si la constante fuera grande, el modelo no perturbado no sería una buena aproximación.

### 4.4. El Hamiltoniano de la estructura fina

Nos centramos ahora en el modelo del átomo de hidrógeno. Remitiéndonos a la ecuación (4.13), tomamos como potencial escalar  $\Phi = -e/r$ , pero  $\mathbf{A} = 0$ , ya que el protón estacionario no crea potencial vectorial. La energía potencial es  $V(r) = e\Phi$ . Si el espinor es un autoestado de energía  $\mathcal{E}$ , entonces

$$(4.19) \quad \begin{cases} \mathcal{E}\psi_l = c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}\psi_s + mc^2\psi_l + V\psi_l \\ \mathcal{E}\psi_s = c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}\psi_l - mc^2\psi_s + V\psi_s. \end{cases}$$

Hemos deducido una ecuación, que, por construcción, es coherente con los postulados relativistas y debería de reproducir con cierta aproximación los efectos derivados del campo electromagnético que domina el átomo. Sin embargo, como de costumbre, buscamos llegar a una ecuación de la forma

$$(4.20) \quad H\psi = E\psi \quad \text{pero con} \quad E = \mathcal{E} - mc^2.$$

La razón de tomar esta energía es quitar la contribución de la masa en reposo. Así podemos estudiar las correcciones relativistas a la energía cinética.

*Observación 4.7.* La razón entre la energía cinética relativista y  $\frac{1}{2m}p^2$  es  $1 + \mathcal{O}(\alpha^2)$  (mirar (3.2)). Por tanto, para centrarnos en las correcciones relativistas, ignoramos los términos de orden  $\mathcal{O}(\alpha^4)$ .

Ahora vamos a deducir el Hamiltoniano de la estructura fina de dos maneras distintas. La primera es directa. La segunda es mediante la transformación de Foldy-Wouthysen. Veamos la primera.

De manera análoga a como hemos procedido para deducir la ecuación de Pauli, despejamos  $\psi_s$  en la ecuación de abajo en (4.19) y lo sustituimos arriba:

$$(4.21) \quad c^2 \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} (2mc^2 + E - V)^{-1} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \psi_l + V \psi_l = E \psi_l.$$

Esta sustitución es exacta, y no una aproximación en el límite no relativista como antes. Observamos que  $E - V$  es la energía cinética, y, por tanto, de  $\mathcal{O}(mc^2\alpha^2)$ , luego

$$(4.22) \quad (2mc^2 + E - V)^{-1} = \frac{1}{2mc^2} \left( 1 - \frac{E - V}{2mc^2} \right) + \mathcal{O} \left( \frac{\alpha^4}{mc^2} \right).$$

*Observación 4.8.* Notemos la siguiente expresión:  $[\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}, V] = -i\hbar \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla V$ . La razón es sencilla:

$$[\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}, V]\psi = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}(V\psi) - V\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}\psi = -i\hbar \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla(V\psi) + Vi\hbar \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla\psi = -i\hbar \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla V\psi$$

ya que  $\nabla(V\psi) = \nabla V\psi + V\nabla\psi$ . Por tanto, usando que  $\frac{E}{2mc^2}$  es una constante,

$$\left[ \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}, \left( 1 - \frac{E - V}{2mc^2} \right) \right] = \frac{1}{2mc^2} [\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}, V] = -\frac{i\hbar}{2mc^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla V.$$

Si ahora aproximamos la energía cinética  $E - V$  por  $\frac{1}{2m}\mathbf{p}^2$ , y nos deshacemos del término  $\mathcal{O}(\alpha^4)$  en (4.22) (ya que permanecemos dentro del rango de error permitido), podemos intentar definir el Hamiltoniano en la ecuación (4.21) como

$$(4.23) \quad \boxed{H = \frac{1}{2m} \left( 1 - \frac{\mathbf{p}^2}{4m^2c^2} \right) \mathbf{p}^2 - \frac{i\hbar}{4m^2c^2} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla V) (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})}.$$

Este Hamiltoniano ya nos permite escribir la ecuación que rige nuestro modelo del átomo de hidrógeno, pero vamos a estudiarlo en detalle para interpretarlo.

*Observación 4.9.* El gradiente en coordenadas esféricas se escribe  $\nabla = \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}$ , con lo que tenemos que  $\mathbf{r} \cdot \nabla = r \frac{\partial}{\partial r}$ .

**Proposición 4.10.** Recordando el Lema 4.4, y utilizando que un potencial central  $V = V(r)$  satisface que  $\nabla V = \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{r}$ , tenemos la siguiente identidad

$$(4.24) \quad \begin{aligned} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla V) (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) &= \nabla V \cdot \mathbf{p} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V \times \mathbf{p}) \\ &= \frac{dV}{dr} \frac{\mathbf{r}}{r} \cdot \mathbf{p} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot \left( \frac{dV}{dr} \frac{\mathbf{r}}{r} \times \mathbf{p} \right) \\ &= -i\hbar \frac{dV}{dr} \frac{\mathbf{r}}{r} \cdot \nabla + i\boldsymbol{\sigma} \cdot \left( \frac{dV}{dr} \frac{\mathbf{r}}{r} \times \mathbf{p} \right) \\ &= -i\hbar \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{i}{r} \frac{dV}{dr} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{L} \end{aligned}$$

En el último paso hemos utilizado la observación anterior y la definición de momento angular orbital.

Sustituyendo (4.24) en (4.23), llegamos al **Hamiltoniano de la estructura fina**:

$$(4.25) \quad H = H_0 - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2r} \frac{dV}{dr} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}.$$

#### 4.4.1. La transformación de Foldy-Wouthuysen

Vamos a explorar un método alternativo, más formal, para obtener el Hamiltoniano.

*Observación 4.11.* Si bien al deducir la ecuación de Pauli como límite no relativista conseguíamos desacoplar las dos ecuaciones de (4.13) para llegar a (4.14), al mantener los términos relativistas en (4.21), la energía  $E$  aparecía también en el lado de la ecuación donde queríamos definir el Hamiltoniano.

**Definición 4.12.** Dada una base ortonormal en la que están representados tanto el Hamiltoniano como el estado, la transformación Foldy-Wouthuysen es una transformación unitaria de dicha base tal que preserva el sistema físico.

En general, consiste en buscar una base óptima tal que, aunque el espinor grande y el espinor pequeño cambien, la ecuación (4.13) quede prácticamente desacoplada y el Hamiltoniano se simplifique lo suficiente. A partir de su desarrollo en 1949 (el artículo original se encuentra en [19]), fue posible dar una solución sistemática a muchos problemas en los que interpretar todos los términos que interaccionaban no era fácil. Si bien es un método muy amplio, nos vamos a restringir al caso de la ecuación (4.19), donde  $\mathbf{A} = 0$  y  $V = e\Phi$ . Escribiendo  $\mathcal{E} = E + mc^2$ , la ecuación se expresa

$$(4.26) \quad \begin{cases} E\psi_l = c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}\psi_s + V\psi_l \\ E\psi_s = c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}\psi_l - 2mc^2\psi_s + V\psi_s \end{cases}$$

por lo que es natural escribir el Hamiltoniano como una matriz, es decir

$$(4.27) \quad \begin{pmatrix} E\psi_l \\ E\psi_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V & c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} & V - 2mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_l \\ \psi_s \end{pmatrix}.$$

Buscamos una transformación unitaria de tipo FW de modo que

$$(4.28) \quad U \begin{pmatrix} V & c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} & V - 2mc^2 \end{pmatrix} U^\dagger \approx \begin{pmatrix} H & O \\ O & H' \end{pmatrix}.$$

El método permite aproximar a cualquier orden, pero nos quedamos en el primero, tomando

$$(4.29) \quad U = \begin{pmatrix} K & \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2mc} \\ \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2mc} & -K \end{pmatrix} \quad \text{con} \quad K = \sqrt{1 - \frac{\mathbf{p}^2}{4m^2c^2}}.$$

Notar que  $U$  es unitaria y hermítica.

Para simplificar los cálculos es más conveniente trabajar con la aproximación

$$(4.30) \quad K \approx 1 - \frac{\mathbf{p}^2}{8m^2c^2}.$$

*Observación 4.13.* En (4.28),  $H$  es una aproximación de  $\frac{1}{2m}\mathbf{p}^2 + V$ , por lo que  $H'$  debe ser comparable a  $mc^2$ . Si  $f$  es el tamaño de los bloques auténticos fuera de la diagonal, al multiplicar por el biespinor, la nueva parte pequeña es suprimida por un factor  $\mathcal{O}(f/mc^2)$  con respecto a la parte grande. Luego el bloque superior derecho afecta a  $H$  con un orden  $\mathcal{O}(f^2/mc^2)$ . Si  $f$  fuera de  $\mathcal{O}(E\alpha)$ , tendríamos el error admisible para  $H$  de  $\mathcal{O}(E\alpha^4)$ .

**Proposición 4.14.** *Tenemos las siguientes identidades*

- $\mathbf{p}^2 V = -\hbar^2 \Delta V + 2(\mathbf{p}V) \cdot \mathbf{p} + V\mathbf{p}^2.$
- $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} V \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} - (\mathbf{p}V) \cdot \mathbf{p} - V\mathbf{p}^2 = \hbar \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V \times \mathbf{p}) = \frac{\hbar}{r} \frac{dV}{dr} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) = \frac{2}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}.$

*Demostración.*

- La primera no exige más que desarrollar

$$\begin{aligned}
 [\mathbf{p}^2, V]\psi &= \mathbf{p}^2(V\psi) - V\mathbf{p}^2\psi = -\hbar^2 \Delta(V\psi) + \hbar^2 V \Delta\psi = -\hbar^2 \sum_1^3 \partial_{kk}(V\psi) + \hbar^2 V \sum_1^3 \partial_{kk}\psi \\
 &= -\hbar^2 \sum_{k=1}^3 (\partial_{kk}V\psi - 2\partial_k V \partial_k \psi + V \partial_{kk}\psi) + V \hbar^2 \sum_{k=1}^3 \partial_{kk}\psi \\
 &= -\hbar^2 \sum_{k=1}^3 (\partial_{kk}V)\psi - 2 \sum_{k=1}^3 \hbar \partial_k V \hbar \partial_k \psi = -\hbar^2 (\Delta V)\psi - 2(\hbar \nabla V) \cdot (\hbar \nabla \psi) \\
 &= (-\hbar^2 \Delta V + 2(\mathbf{p}V) \cdot \mathbf{p})\psi.
 \end{aligned}$$

- Vemos primero que, dado que  $\mathbf{p} = -i\hbar \nabla$ , hay que derivar un producto

$$\begin{aligned}
 \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}(V \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) - (\mathbf{p}V) \cdot \mathbf{p} - V\mathbf{p}^2 &= ((\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})V)(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) + V(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{p}) \cdot (\boldsymbol{\sigma} \mathbf{p}) - (\mathbf{p}V) \cdot \mathbf{p} - V\mathbf{p}^2 \\
 &= ((\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})V)(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) - (\mathbf{p}V) \cdot \mathbf{p} \\
 &= (\mathbf{p}V) \cdot \mathbf{p} + \hbar \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V \times \mathbf{p}) - (\mathbf{p}V) \cdot \mathbf{p} \\
 &= \hbar \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V \times \mathbf{p}).
 \end{aligned}$$

En el tercer paso, usamos la fórmula (4.15):  $((\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})V)(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) = (\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{p}V))(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) = (\mathbf{p}V) \cdot \mathbf{p} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot ((\mathbf{p}V) \times \mathbf{p}) = (\mathbf{p}V) \cdot \mathbf{p} + \hbar \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V \times \mathbf{p})$ .

Para la segunda igualdad, utilizamos la definición del gradiente dada en la Observación 4.9. ■

Si tomamos la descomposición

$$(4.31) \quad M_v + M_p = \begin{pmatrix} V & O \\ O & V \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & c^2 \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ c^2 \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} & -2mc^2 \end{pmatrix}$$

y calculamos

$$(4.32) \quad UM_V U^\dagger = \begin{pmatrix} KVK + \frac{1}{4m^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} V \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} & \frac{1}{2mc} (KV \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} - \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} VK) \\ \frac{1}{2mc} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} VK - KV \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} V) & KVK + \frac{1}{4m^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} V \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \end{pmatrix},$$

los términos que se encuentran fuera de la diagonal están multiplicados por  $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}/mc$ , es decir, están dentro del rango de error admisible  $\mathcal{O}(E\alpha)$ , por los que para nuestro propósito son nulos. Por su parte, el primer término de la diagonal es

$$\begin{aligned}
 H_V &= KVK + \frac{1}{4m^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} V \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\
 &\approx V + \frac{1}{8m^2 c^2} (2\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} V \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} - V\mathbf{p}^2 - \mathbf{p}^2 V) \\
 (4.33) \quad &= V + \frac{1}{8m^2 c^2} (2\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} V \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} - V\mathbf{p}^2 - (-\hbar^2 \Delta V + 2(\mathbf{p}V) \cdot \mathbf{p} + V\mathbf{p}^2)) \\
 &= V + \frac{\hbar^2}{8m^2 c^2} \Delta V + \frac{1}{4m^2 c^2} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} V \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} - (\mathbf{p}V) \cdot \mathbf{p} - V\mathbf{p}^2) \\
 &= V + \frac{\hbar^2}{8m^2 c^2} \Delta V + \frac{1}{2m^2 c^2 r} \frac{dV}{dr} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}.
 \end{aligned}$$

En el segundo paso hemos utilizado (4.30) (aunque aparece un término cuártico del que nos podemos deshacer) y, en los siguientes, las identidades de la Proposición 4.14. Por otro lado, calculamos

$$(4.34) \quad UM_pU^\dagger = \begin{pmatrix} \frac{1}{2m}(K(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})^2 + (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})^2K - (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})^2) & c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}K - cK\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}K + \frac{1}{4m^2c}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})^3 \\ cK\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} - cK\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}K + \frac{1}{4m^2c}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})^3 & -\frac{1}{2m}((\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})^2K + K(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})^2) - 2mc^2K^2 \end{pmatrix}.$$

Utilizando de nuevo (4.30), vemos que un elemento de fuera de la diagonal, por ejemplo, el inferior izquierdo (con el otro sucede de manera parecida) se puede escribir

$$(4.35) \quad \frac{1}{4m^2c}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})^3 - cK\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}K + cK\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} = \frac{1}{4m^2c}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})^3 + cK\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}(1 - K) \\ \approx \frac{1}{4m^2c}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})^3 + K\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}\frac{\mathbf{p}^2}{8m^2c}.$$

Al ser aproximadamente  $\mathbf{p}^3/m^2c$ , es de orden  $\mathcal{O}(E\alpha)$ , por lo que también lo podemos eliminar. En cuanto al primer término de la diagonal, utilizando (4.15) y (4.30)

$$(4.36) \quad H_p = \frac{1}{2m}(K\mathbf{p}^2 + \mathbf{p}^2K - \mathbf{p}^2) \approx \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2}.$$

Así llegamos de nuevo al Hamiltoniano de la estructura fina. Sumando  $H_V + H_p$ , obtenemos

$$(4.37) \quad H = H_0 - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2} + \frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\Delta V + \frac{1}{2m^2c^2r}\frac{dV}{dr}\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}.$$

Es inmediato notar que su expresión difiere ligeramente de la dada antes (en realidad la literatura suele ofrecer esta expresión), pero ambas son reconciliables. La clave está en ver sus contribuciones a la energía. Por teoría de la perturbación, esta se obtiene como los promedios:

$$(4.38) \quad -\frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\langle\psi|\frac{dV}{dr}\frac{\partial\psi}{\partial r}\rangle \quad \text{y} \quad \frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\langle\psi|\Delta V|\psi\rangle.$$

Pero, si escribimos  $\psi(\mathbf{r}) = R(r)Y(\theta, \varphi)$  e integramos por partes,

$$(4.39) \quad 2\left\langle\psi\left|\frac{dV}{dr}\frac{\partial\psi}{\partial r}\right.\right\rangle = \int_{S^2}\int_0^\infty\frac{dV}{dr}\frac{d(R^2)}{dr}|Y|^2r^2drd\Omega \\ = -\int_{S^2}\int_0^\infty\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dV}{dr}\right)R^2|Y|^2drd\Omega \\ = \langle\psi|\Delta V|\psi\rangle.$$

Vamos ahora a señalar las distintas partes del Hamiltoniano. El primer término  $H_0$  es el Hamiltoniano original, tal y como aparece en la ecuación de Schrödinger. El resto de los términos son sus correcciones. Como vimos en (3.9),

$$-\frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2}$$

es la corrección relativista. Por su parte,

$$\frac{1}{2m^2c^2r}\frac{dV}{dr}\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$$

es la corrección debida a la interacción espín-órbita, y el término

$$\frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\Delta V$$

es la corrección de Darwin. Hablaremos en detalle de cada una de ellas en el siguiente capítulo.

# Aplicaciones. Corrección de los niveles energéticos en el átomo de hidrógeno

---

Concluimos el trabajo estudiando, como se había prometido, la estructura fina del átomo de hidrógeno. Empezamos señalando como los números cuánticos obtenidos en la resolución de la ecuación de Schrödinger para el átomo, a saber,  $(n, l, m_l, m_s)$  determinan completamente un estado cuántico. El número principal  $n$  se asocia a la energía,  $l$  es el número azimutal,  $m_l$  el número magnético y  $m_s$  el número de espín. Esto nos permite definir distintas bases. Posteriormente, utilizando el Hamiltoniano de la estructura fina deducido en el capítulo 4, y la teoría de la perturbación desarrollada en el capítulo 2, vamos a calcular las correcciones a los niveles energéticos.

## 5.1. Números cuánticos y bases de estados

El átomo está perfectamente estructurado por los números cuánticos  $(n, l, m_l, m_s)$ , que determinan de manera unívoca cada estado. De hecho, escribimos  $\psi_{nlm_lm_s} = |nlm_lm_s\rangle$ . En el capítulo 1, vimos que las energías  $E_n$  se obtenían resolviendo la parte radial de la ecuación de Schrödinger: eran los autovalores. Teniendo en cuenta el rango de valores que adopta cada número, en total, para cada  $n$ , tenemos  $2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2n^2$  estados con la misma energía, aunque la degeneración dada por el número  $m_s$  nunca interviene en los cálculos. Sin embargo, al estudiar las correcciones que veremos a continuación, las energías van a cambiar, y la mayor parte de las degeneraciones del espectro se romperán. Lo que nos concierne primero es entender qué tipo de bases se forman en función de la elección de los números cuánticos.

**Definición 5.1.** Un *multiplete* es un espacio formado por todos los estados que puede adoptar una partícula en función de sus grados de libertad (en este caso, cualquier selección de sus números cuánticos).

**Definición 5.2.** Una *base desacoplada* está formada por estados ortonormales. Combinaciones lineales de estos estados forman una *base acoplada*.

Los números cuánticos  $(n, l, m_l, m_s)$  forman una base acoplada. Por cuestión de notación, a los estados con número  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ , se los denota  $L(l) = S, P, D, F, \dots$ , respectivamente. Así, un estado con  $n = 2$  y  $l = 0$ , se denota  $2S$ .

Sin embargo, a veces es preferible trabajar con las combinaciones lineales. Por ejemplo, recordando la Definición 4.3 del momento angular total  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ , vemos que su espacio asociado se obtiene como combinación lineal de estados en los espacios asociados a  $\mathbf{L}$  y  $\mathbf{S}$ . Para formar este espacio, debemos tomar el producto tensorial del multiplete asociado a  $l$  y el multiplete asociado a  $s$  (aquí  $s = 1/2$ ). Este nuevo espacio es un  $j$ -multiplete, donde la base que nos interesa está formada por autoestados de

$\mathbf{J}^2$  y  $J_z$ . Es una base acoplada que se compone por combinaciones lineales de estados desacoplados de números  $m_l$  y  $m_s$  que cumplen  $m_j = m_l + m_s$ . Sus elementos siguen siendo autoestados de  $\mathbf{L}^2$  y  $\mathbf{S}^2$ , pero ya no de  $L_z$  y  $S_z$ , por lo que los identificamos por los números cuánticos  $(n, l, j, m_j)$ . Como este espacio se construye como producto tensorial de todos los multipletes con número  $l$  por los dobletes de espín  $\frac{1}{2}$ , por las reglas de adición del momento angular ( $j = l + s$ ,  $j = l - s$ ), obtenemos dos  $j$ -multipletes:

$$(5.1) \quad l \otimes \frac{1}{2} = \left( j = l + \frac{1}{2} \right) \oplus \left( j = l - \frac{1}{2} \right)$$

Aquí, la notación es  $L_j$ , con  $L(l) = S, P, D, \dots$  como antes. Con esto, el estado  $l \otimes \frac{1}{2}$  se denota por  $L(l)_{j=l+\frac{1}{2}} \oplus L(l)_{j=l-\frac{1}{2}}$ . Por ejemplo,  $l = 0$  solo produce un multiplete  $0 \otimes \frac{1}{2}$  con  $j = \frac{1}{2}$ , que escribimos  $S_{\frac{1}{2}}$ , pero para  $l = 2$  tenemos  $2 \otimes \frac{1}{2}$ , dos multipletes con  $j = \frac{5}{2}$  y  $j = \frac{3}{2}$  que escribimos conjuntamente como  $D_{\frac{5}{2}} \oplus D_{\frac{3}{2}}$ .

## 5.2. Corrección de Darwin

Como ya sabemos,

$$(5.2) \quad \delta H_{\text{Darwin}} = \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \Delta V.$$

En nuestro modelo, el potencial es central  $V = V(\mathbf{r}) = -e^2/r$ , por lo que

$$(5.3) \quad \delta H_{\text{Darwin}} = -\frac{e^2\hbar^2}{8m^2c^2} \Delta \left( \frac{1}{r} \right) = \frac{e^2\hbar^2}{8m^2c^2} (-4\pi\delta(\mathbf{r})) = \frac{\pi}{2} \frac{e^2\hbar^2}{m^2c^2} \delta(\mathbf{r}).$$

Debido a la función delta, esta corrección solo es efectiva para estados no nulos en el origen, es decir, con  $l = 0$ . Se puede comprobar que  $|\psi_{n00}(0)|^2 = \frac{1}{\pi n r_0^3}$  (esto se relaciona con (1.21)). La única degeneración en estos niveles proviene del espín, pero, dado que la perturbación de Darwin conmuta con el operador de espín, es diagonal en el espacio bidimensional generado por las funciones de onda asociadas a sendos espines. Por lo tanto, tenemos

$$(5.4) \quad \begin{aligned} E_{n00, \text{Darwin}}^{(1)} &= \langle \psi_{n00} | \delta H_{\text{Darwin}} | \psi_{n00} \rangle = \frac{\pi}{2} \frac{e^2\hbar^2}{m^2c^2} |\psi_{n00}(0)|^2 \\ &= \frac{e^2\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r_0^3 n^3} = \alpha^4 (mc^2) \frac{1}{2n^3}. \end{aligned}$$

Existe una manera heurística de reproducir este resultado con gran fidelidad. Consiste en interpretar al electrón no como un punto, sino como una esfera de radio su longitud de Compton  $\frac{\hbar}{m_e c}$  (este concepto se define en [8]). Es una corrección no local, ya que exige integrar el potencial eléctrico sobre la distribución de carga del electrón y, si bien es un resultado sorprendente, no es del todo casual, pues aunque seguimos interpretando al electrón como un punto, su longitud de Compton en la mínima distancia física en la que podemos localizarlo.

## 5.3. Corrección relativista

La corrección relativista viene expresada por

$$(5.5) \quad \delta H_{\text{rel}} = -\frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2}.$$

Recordemos que esperamos un desdoblamiento para cada nivel principal. Fijado  $n$ , la base desacoplada de estados es buena en el sentido expresado en el capítulo 2, i.e., esa base diagonaliza también la perturbación. Para comprobarlo utilizamos el Teorema 2.5 del final de ese capítulo y el siguiente

**Lema 5.3.** El operador  $\mathbf{p}^4 = \mathbf{p}^2 \mathbf{p}^2$ , conmuta con  $\mathbf{L}^2$ ,  $L_z$  y  $S_z$ .

*Demostración.* Demostramos primero que  $\mathbf{p}^2$  conmuta con  $L_z$  (para el resto de componentes es similar). Para ello, partimos de la relaciones de conmutación  $[p_j, L_k]$ , que se deducen de manera sencilla, y la siguientes propiedades:  $[A, B+C] = [A, B] + [A, C]$ ,  $[AB, C] = [A, C]B + A[B, C]$  y  $[A, B] = -[B, A]$ . A partir de ellas, obtenemos  $[p_x^2, L_z] = [p_x, L_z]p_x + p_x[p_x, L_z] = -i\hbar p_y p_x + p_x(-i\hbar p_y) = -2i\hbar p_x p_y$ ,  $[p_y^2, L_z] = 2i\hbar p_x p_y$  y  $[p_z^2, L_z] = 0$ . Con esto, podemos calcular  $[p_j^2, L_z^2] = 0$  y, después,  $[p_j^4, L_z^2] = 0$ , utilizando de nuevo las propiedades anteriores. La conmutación con  $S_z$  es automática. ■

Esto garantiza que la perturbación es diagonal en  $l$ ,  $m_l$  y  $m_s$ .

*Observación 5.4.* Podemos reescribir la ecuación de Schrödinger

$$\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V\right) \psi_{nlm} = E_n^{(0)} \psi_{nlm} \quad \longrightarrow \quad \mathbf{p}^2 \psi_{nlm} = 2m \left(E_n^{(0)} - V\right) \psi_{nlm}.$$

Ahora ya podemos calcular la corrección de la energía

$$\begin{aligned} E_{n,lm_l m_s; \text{rel}}^{(1)} &= -\frac{1}{8m^3 c^2} \langle \psi_{nlm_l m_s} | \mathbf{p}^4 | \psi_{nlm_l m_s} \rangle \\ &= -\frac{1}{8m^3 c^2} \langle \mathbf{p}^2 \psi_{nlm_l m_s} | \mathbf{p}^2 \psi_{nlm_l m_s} \rangle \\ (5.6) \quad &= -\frac{1}{2mc^2} \langle (E_n^{(0)} - V) \psi_{nlm_l m_s} | (E_n^{(0)} - V) \psi_{nlm_l m_s} \rangle \\ &= -\frac{1}{2mc^2} \langle \psi_{nlm_l m_s} | \left( (E_n^{(0)})^2 - 2VE_n^{(0)} + V^2 \right) | \psi_{nlm_l m_s} \rangle \\ &= -\frac{1}{2mc^2} \left[ (E_n^{(0)})^2 - 2E_n^{(0)} \langle V \rangle_{nlm_l m_s} + \langle V^2 \rangle_{nlm_l m_s} \right]. \end{aligned}$$

En el segundo paso hemos usado la hermiticidad de  $\mathbf{p}^2$  y en el quinto la de  $(E_n^{(0)} - V)$  para desplazarlos.

**Teorema 5.5.** El teorema del virial relaciona la energía cinética total promedio  $\langle T \rangle$  con la energía potencial promedio  $\langle V \rangle$ . Si la energía potencial es de la forma  $V(r) = ar^n$ , el teorema afirma que

$$(5.7) \quad 2\langle T \rangle = n\langle V \rangle.$$

De aquí deducimos que  $\langle V \rangle = 2E_n^{(0)}$ . En cambio, para  $V^2(r)$  es más complicado de calcular. Usamos la ortogonalidad de los armónicos esféricos y de los polinomios de Laguerre mencionada en el apéndice (A.1) y llegamos a que

$$(5.8) \quad \langle V^2 \rangle = e^4 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = e^4 \frac{1}{r_0^2 n^3 \left(l + \frac{1}{2}\right)} = \left( \frac{e^2}{2r_0 n^2} \right)^2 \frac{4n}{l + \frac{1}{2}} = (E_n^{(0)})^2 \frac{4n}{l + \frac{1}{2}}.$$

En conclusión

$$(5.9) \quad E_{n,lm_l m_s; \text{rel}}^{(1)} = -\frac{(E_n^{(0)})^2}{2mc^2} \left[ \frac{4n}{l + \frac{1}{2}} - 3 \right] = -\frac{1}{8} \alpha^4 \frac{mc^2}{n^4} \left[ \frac{4n}{l + \frac{1}{2}} - 3 \right].$$

Cabe mencionar que también se podría estudiar este resultado en la base de los multipletes  $j$ .

## 5.4. Corrección por acoplamiento espín-órbita

Repasemos algunas nociones de electromagnetismo. Toda carga en movimiento produce un campo magnético. Por tanto, asociados al momento angular orbital y al espín hay unos momentos magnéticos:

$$(5.10) \quad \boldsymbol{\mu}_l = -\frac{e}{2mc}\mathbf{L} \quad \text{y} \quad \boldsymbol{\mu}_s = -\frac{e}{2mc}\mathbf{S}.$$

Así, el campo magnético que el electrón percibe por el giro relativo del núcleo interacciona con su propio espín en lo que se denomina acoplamiento espín-órbita. La contribución al Hamiltoniano de la estructura fina por esta interacción es

$$(5.11) \quad \delta H_{\text{espín-órbita}} = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( -\frac{e^2}{r} \right) \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} = \frac{e^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r^3} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}.$$

**Proposición 5.6.** Tenemos la siguiente igualdad.

$$(5.12) \quad \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} = \frac{1}{2} (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2).$$

*Demostración.* Para la demostración, no hay más que recordar que  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  y tomar su cuadrado. ■

Para estudiar esta corrección trabajamos con la base de los multipletes  $j$ .

*Observación 5.7.*

- $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L} = S_x L_x + S_y L_y + S_z L_z$  es un operador escalar.
- Además,  $[\delta H_{\text{espín-órbita}}, \mathbf{L}^2] = 0$ , ya que  $[\mathbf{L}^2, L_j] = [\mathbf{L}^2, S_j] = 0$ .
- También,  $[\delta H_{\text{espín-órbita}}, \mathbf{J}^2] = [\delta H_{\text{espín-órbita}}, J_z] = 0$ . La razón es sencilla, aunque tanta notación pueda ser confusa, pues  $J_k = L_k + S_k$  y  $[L_k + S_k, L_i S_i] = 0$ .

Por tanto,  $\delta H_{\text{espín-órbita}}$  es diagonal en el subespacio degenerado de nivel  $n$ ,  $V_n$ , para la base acoplada de estados  $|nljm_j\rangle$ . Ya podemos empezar a calcular

$$(5.13) \quad \begin{aligned} E_{nljm_j; \text{espín-órbita}}^{(1)} &= \frac{e^2}{2m^2c^2} \left\langle nljm_j \left| \frac{1}{r^3} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \right| nljm_j \right\rangle \\ &= \frac{e^2}{2m^2c^2} \frac{\hbar^2}{2} \left[ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \left\langle nljm_j \left| \frac{1}{r^3} \right| nljm_j \right\rangle. \end{aligned}$$

En el último paso hemos utilizado la Proposición 5.12

**Lema 5.8.** Tenemos.

$$(5.14) \quad \left\langle nlm_l \left| \frac{1}{r^3} \right| nlm_l \right\rangle = \frac{1}{n^3 r_0^3 l \left( l + \frac{1}{2} \right) (l+1)}.$$

*Observación 5.9.* El resultado anterior es independiente de  $m_l$  y, también, de  $m_s$ . Por tanto, el operador  $1/r^3$  es un múltiplo de la matriz identidad en cada multiplete  $l \otimes \frac{1}{2}$ . Se deduce que que en la base acoplada se preserva igual, es decir,

$$(5.15) \quad \left\langle nljm_j \left| \frac{1}{r^3} \right| nljm_j \right\rangle = \frac{1}{n^3 r_0^3 l \left( l + \frac{1}{2} \right) (l+1)}.$$

Volviendo a (5.13), conseguimos

$$(5.16) \quad \begin{aligned} E_{nljm_j; \text{espín-órbita}}^{(1)} &= \frac{e^2 \hbar^2}{4m^2 c^2} \frac{[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}]}{n^3 r_0^3 l (l + \frac{1}{2}) (l+1)} \\ &= \frac{(E_n^{(0)})^2}{mc^2} \frac{n [j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}]}{l (l + \frac{1}{2}) (l+1)}, \quad l \neq 0. \end{aligned}$$

*Observación 5.10.* ¿Qué pasa si  $l = 0$ ? En este caso, el operador  $\mathbf{L}$  se anula siempre, independientemente del valor de  $n$ , por tanto, asumimos que la corrección espín-órbita no tiene efecto. Cabe preguntarse, no obstante, qué sucede en el límite cuando  $l \rightarrow 0$ . Recordemos que  $j = l + \frac{1}{2}$  o  $j = l - \frac{1}{2}$ , pero el segundo caso no lo consideramos porque  $j$  ha de ser positivo. Según esto

$$(5.17) \quad \begin{aligned} \lim_{l \rightarrow 0} E_{nljm_j; \text{espín-órbita}}^{(1)} \Big|_{j=l+\frac{1}{2}} &= \lim_{l \rightarrow 0} \frac{(E_n^{(0)})^2}{mc^2} \frac{n [(l + \frac{1}{2}) (l + \frac{3}{2}) - l(l+1) - \frac{3}{4}]}{l (l + \frac{1}{2}) (l+1)} \\ &= \lim_{l \rightarrow 0} \frac{(E_n^{(0)})^2}{mc^2} \frac{n}{(l + \frac{1}{2}) (l+1)} \\ &= \frac{(E_n^{(0)})^2}{mc^2} 2n = \alpha^4 mc^2 \frac{1}{2n^3}. \end{aligned}$$

Sorprendentemente, esta es la misma expresión que para la corrección de Darwin, que sólo era efectiva para estados con  $l = 0$ .

## 5.5. Corrección total

Vamos a combinar los resultados anteriores para obtener definitivamente la estructura fina del átomo de hidrógeno. Para  $l \neq 0$ , juntamos las correcciones relativistas y de espín-órbita, expresadas en la base acoplada.

$$(5.18) \quad \begin{aligned} \langle nljm_j | \delta H_{\text{rel}} + \delta H_{\text{espín-órbita}} | nljm_j \rangle &= \frac{(E_n^{(0)})^2}{mc^2} \left[ 3 - \frac{4n}{l + \frac{1}{2}} + \frac{2n [j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}]}{l (l + \frac{1}{2}) (l+1)} \right] \\ &= \frac{(E_n^{(0)})^2}{mc^2} \left[ 3 + 2n \left( \frac{j(j+1) - 3l(l+1) - \frac{3}{4}}{l (l + \frac{1}{2}) (l+1)} \right) \right]. \end{aligned}$$

Los estados de un multiplete acoplado se caracterizan por los números  $l$ ,  $j$  y  $m_j$  y se ven afectados por (5.18). Pero, la degeneración en este espacio no se rompe porque hay independencia con respecto  $m_j$ . No obstante,

**Proposición 5.11.** Dado  $j$ , el multiplete puede tener  $l = j - \frac{1}{2}$  o  $l = j + \frac{1}{2}$ , pero, en ambos casos, la corrección (5.18) es la misma y sólo de  $j$ , lo que implica que hay una degeneración adicional

*Demostración.* Sea

$$(5.19) \quad f(j, l) = \frac{j(j+1) - 3l(l+1) - \frac{3}{4}}{l (l + \frac{1}{2}) (l+1)}.$$

Evaluando, vemos que

$$(5.20) \quad f(j, l) \Big|_{l=j-\frac{1}{2}} = \frac{j(j+1) - 3(j - \frac{1}{2})(j + \frac{3}{2}) - \frac{3}{4}}{(j - \frac{1}{2}) j (j + \frac{1}{2})} = \frac{-2j^2 + j}{j (j - \frac{1}{2}) (j + \frac{1}{2})} = -\frac{2}{j + \frac{1}{2}}.$$

$$(5.21) \quad f(j, l) \Big|_{l=j+\frac{1}{2}} = \frac{j(j+1) - 3(j + \frac{1}{2})(j + \frac{3}{2}) - \frac{3}{4}}{(j + \frac{1}{2}) (j+1) (j + \frac{3}{2})} = \frac{2j^2 - 5j - 3}{(j + \frac{1}{2}) (j+1) (j + \frac{3}{2})} = -\frac{2}{j + \frac{1}{2}}. \quad \blacksquare$$

Podemos incorporar esto en (5.18) y obtener la corrección final

$$(5.22) \quad E_{nljm_j;fs}^{(1)} = -\frac{(E_n^{(0)})^2}{2mc^2} \left[ \frac{4n}{j + \frac{1}{2}} - 3 \right] = -\alpha^4 mc^2 \frac{1}{2n^4} \left[ \frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right] = -\alpha^4 mc^2 S_{n,j}.$$

Con esto, ya hemos llegado a la **estructura fina del átomo de hidrógeno**. La energía de cada estado corregida será la original más la perturbación, y adopta la siguiente forma

$$(5.23) \quad E_{nljm_j} = -\frac{e^2}{2r_0} \frac{1}{n^2} \left[ 1 + \frac{\alpha^2}{n^2} \left( \frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right].$$

Concluimos con unos comentarios finales:

*Observación 5.12.*

- La dependencia de  $j$  y no de  $l$  se podía prever de la ecuación de Dirac, pero la razón es sutil: el Hamiltoniano de Dirac conmuta con  $\mathbf{J}$  (que rota simultáneamente posición, momento y espín), por lo que tenemos una simetría para  $\mathbf{J}$ , pero  $\mathbf{L}$  y  $\mathbf{S}$  no se conservan por separado. Esta simetría nos lleva a identificar los estados por su energía y por  $j$ .
- Esta fórmula vale perfectamente para  $l = 0$ . Para estos estados las correcciones relativista y de Darwin están bien definidas, mientras que la de espín-órbita se anula. Sin embargo, hemos visto que la fórmula (5.22), que obtenemos a partir de la correcciones relativista y de espín-órbita, en el límite  $l \rightarrow 0$ , produce un resultado que coincide con la aportación de Darwin.
- Como  $S_{n,j} > 0$ , los niveles de energía corregidos son ligeramente menores que la aproximación original. Tenemos la siguiente cota

$$(5.24) \quad \frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \geq \frac{n}{j_{\max} + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} = \frac{n}{l_{\max} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} = \frac{n}{n} - \frac{3}{4} \geq \frac{1}{4}.$$

De hecho, para niveles bajos de  $j$ , la corrección se reduce más.

- La degeneración no se ha roto del todo, pues persiste en los estados con mismo  $j$ . No obstante, hay más correcciones que las proporcionadas por la fórmula (5.23). Está el efecto Lamb, que rompe la degeneración entre  $2S_{1/2}$  y  $2P_{1/2}$  y es de orden  $\alpha^5$  en lugar de  $\alpha^4$ , y también la estructura hiperfina, que surge del acoplamiento entre el momento magnético del electrón y el del protón y es  $m_p/m_e$  veces más pequeña que la estructura fina. La estructura hiperfina no es difícil de estudiar, pero el efecto Lamb se desarrolla en el marco de la teoría cuántica de campos.

# Bibliografía

---

- [1] BJORKEN, J. D. AND DRELL, S. D.: *Relativistic quantum mechanics*. McGraw-Hill Book Co., New York-Toronto-London, 1964.
- [2] CHAMIZO F.: Dirac equation, spin and fine structure hamiltonian <http://matematicas.uam.es/~fernando.chamizo/physics/physics.html>, 2019.
- [3] DIRAC, P. A. M.: The quantum theory of the electron. *Proc. Royal Soc. London A*, 117(778):610–624, 1928.
- [4] FADDEEV, L. D. AND YAKUBOVSKIĀ, O. A.: *Lectures on quantum mechanics for mathematics students, volume 47 of Student Mathematical Library*. American Mathematical Society, Providence, RI, 2009. Translated from the 1980 Russian original by H. McFaden, With an appendix by L. Takhtajan.
- [5] GALINDO, A. AND PASCUAL, P. : *Quantum mechanics. I*. Texts and Monographs in Physics. Springer-Verlag, Berlin, 1990. Translated from the Spanish by J. D. García and L. AlvarezGaumé.
- [6] GRIFFITS D. J.: *Introduction to Quantum Mechanics*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1995
- [7] KULKARNI, D., SCHMIDT, D., AND TSUI., S.-K.: Eigenvalues of tridiagonal pseudo-Toeplitz matrices. *Linear Algebra Appl.*, 297(1-3):63–80, 1999.
- [8] MESSIAH, A.: *Quantum Mechanics*. Dover books on physics, 1999.
- [9] PAULI JR, W.: On the quantum mechanics of magnetic electrons. *Nature*, , 119:282, 1927.
- [10] SCHRÖDINGER, E.: An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Phys. Rev.*, 28:1049–1070, Dec 1926.
- [11] SORENSEN L.: "Mathematical Physics"Physics 227 <https://faculty.washington.edu/seattle/physics227/reading/reading-24-25.pdf>
- [12] SORENSEN L.: "Mathematical Physics"Physics 227 <https://faculty.washington.edu/seattle/physics227/reading/reading-26-27.pdf>
- [13] THORNTON S. T. AND MARION, J. B.: *Classical Dynamics of particles and systems, 5e*. Cengage Learning.
- [14] WIKIMEDIA CONTRIBUTORS.: Wikimedia commons. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hydrogen\\_Density\\_Plots.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hydrogen_Density_Plots.png), 2022. [Online; accessed 20-June-2022].
- [15] WIKIPEDIA CONTRIBUTORS.: Wikipedia, the free encyclopedia. [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Dirac\\_equation&oldid=1057515916](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Dirac_equation&oldid=1057515916), 2022. [Online; accessed 27-April-2022].

- 
- [16] WIKIPEDIA CONTRIBUTORS.: Wikipedia, the free encyclopedia. [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Fine-structure\\_constant&oldid=1059865225](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Fine-structure_constant&oldid=1059865225), 2022. [Online; accessed 15-May-2022].
- [17] WIKIPEDIA CONTRIBUTORS.: Wikipedia, the free encyclopedia. [https://en.wikipedia.org/wiki/Gamma\\_matrices](https://en.wikipedia.org/wiki/Gamma_matrices), 2022. [Online; accessed 28-April-2022].
- [18] WIKIPEDIA CONTRIBUTORS.: Wikipedia, the free encyclopedia. [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Proton\\_radius\\_puzzle&oldid=1044432150](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Proton_radius_puzzle&oldid=1044432150), 2018. [Online; accessed 10-April-2022].,
- [19] FOLDY, L. L. AND WOUTHUYSEN, S. A.: On the Dirac theory of spin  $1/2$  particles and its non-relativistic limit. Rev. 18 (1950) 29–36.
- [20] ZWIEBACH, B.: Quantum physics I. MIT OpenCourseWare, <https://ocw.mit.edu/courses/physics/8-04-quantum-physics-i-spring-2016/>, 2016.
- [21] ZWIEBACH, B.: Quantum physics III. MIT OpenCourseWare, <https://ocw.mit.edu/courses/physics/8-06-quantum-physics-iii-spring-2018/>, 2018.

## APÉNDICE A

# Resolución de la parte angular de la ecuación de Schrödinger

---

Vamos a dar una resolución más completa de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno a fin de explicar de donde vienen los números cuánticos que dan su estructura al átomo. En coordenadas esféricas, la ecuación se escribe

$$(A.1) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - \frac{\hbar^2}{2mr^2} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] + V(r)\psi = E\psi.$$

Tomando el *ansatz*  $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)f(\theta)g(\phi)$ , queda

$$(A.2) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{fg}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) - \frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{Rg}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{Rf}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 g}{\partial \phi^2} + V(r)Rfg = ERfg.$$

Ahora multiplicamos por  $-(2mr^2)/(\hbar^2 Rfg)$  y separamos por variables:

$$(A.3) \quad \frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} (E - V(r)) = - \left[ \frac{1}{f(\theta) \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{g(\phi) \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 g}{\partial \phi^2} \right].$$

Ambas ecuaciones solo se satisfacen si equivalen a una constante, que denotamos  $l(l+1)$  (aquí hace su aparición el número azimutal).

*Observación A.1.* La ecuación de la derecha, que contiene las coordenadas angulares, no depende del potencial.

Volveremos a esta ecuación y su relación con el número  $l$  más adelante. De momento, seguimos separando variables

$$(A.4) \quad \frac{1}{g(\phi)} \frac{\partial^2 g(\phi)}{\partial \phi^2} = -l(l+1) \sin^2 \theta - \frac{\sin \theta}{f(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial f(\theta)}{\partial \theta} \right).$$

De nuevo, ambas partes deben ser iguales a una constante. Esta vez, la constante es  $-m_l$ , con lo que surge el número cuántico magnético. La ecuación dependiente de  $\phi$  es

$$(A.5) \quad \frac{\partial^2 g(\phi)}{\partial \phi^2} + m_l^2 g(\phi) = 0,$$

con solución  $g_{m_l}(\phi) = e^{im_l \phi}$ . La simetría del átomo exige que  $g_{m_l}(\phi) = g_{m_l}(\phi + 2\pi) \implies m_l \in \mathbb{Z}$ .

La solución para la ecuación de  $f(\theta)$  es más complicada, y se relaciona con los polinomios de Legendre:

$$(A.6) \quad f_{m_l}(\theta) = \frac{(\sin \theta)^{|m_l|}}{2^{|l|} |l|!} \left[ \frac{d}{d(\cos \theta)} \right]^{|l+|m_l||} (\cos^2 \theta - 1)^{|l|}$$

Para que  $\psi$  sea acotada,  $f(\theta)$  debe ser finita en 0 y en  $\pi$ , lo que implica que  $l \in \mathbb{Z}_{\geq 0}$  y  $|m_l| \leq l$ , i.e.,  $m_l \in \{-l, \dots, 0, \dots, l\}$ .

**Definición A.2.** La dependencia angular de  $\psi$  está contenida en el conjunto de funciones

$$Y_{lm_l}(\theta, \phi) = f_{lm_l}(\theta)g_{m_l}(\phi),$$

denominadas *armónicos esféricos*. Estas funciones forman una base ortonormal.

Aquí presentamos algunos ejemplos de estas funciones para distintos  $l$  y  $m_l$ :

$$\begin{aligned} Y_{0,0}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}}. \\ Y_{1,0}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta. \\ Y_{1,1}(\theta, \phi) &= -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi}. \\ Y_{2,-2}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{-2i\phi}. \\ Y_{3,0}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{7}{16\pi}} (\cos^3 \theta - 3 \cos \theta). \end{aligned}$$

## A.1. Relación con el momento angular

Recordemos la definición del momento angular del capítulo 4:

$$(A.7) \quad \mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}.$$

En mecánica clásica, para potenciales centrales,  $\mathbf{L}$  se conserva y es un vector perpendicular al plano de órbita. El momento  $\mathbf{p}$  tiene una componente  $p_r$  a lo largo de  $\mathbf{r}$  y otra  $p_n$  perpendicular a  $\mathbf{r}$ , con expresiones

$$(A.8) \quad p_r = m \frac{dr}{dt} \quad \text{y} \quad p_n = mr \frac{du}{dt}$$

donde  $u$  es el ángulo entre  $\mathbf{p}$  y  $\mathbf{r}$ . El módulo del momento angular es  $|\mathbf{L}| = L = rp \sin u = rp_t$ .

Por su parte, la energía es

$$(A.9) \quad E = K + V(r) = \frac{p^2}{2m} + V(r) = \frac{p_r^2 + p_n^2}{2m} + V(r) = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r)$$

En coordenadas esféricas, el operador asociado a  $p_r^2$  se escribe

$$(A.10) \quad p_r^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r^2} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right).$$

De la misma manera

$$(A.11) \quad \mathbf{L}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \psi^2} \right].$$

Es fácil ver que la ecuación (1.18) se puede escribir en términos de estos operadores pero, lo que es más importante, vemos que la parte derecha de la ecuación (A.3), que era igual a la constante  $l(l+1)$ , se puede reescribir, multiplicando por  $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$ , como

$$(A.12) \quad -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \psi^2} \right] Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{l,m_l}(\theta, \phi).$$

Mejor aún, dado que  $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$

$$(A.13) \quad \mathbf{L}^2\psi = \hbar^2 l(l+1)\psi.$$

La componente  $z$  del operador se escribe en coordenadas esféricas, de acuerdo con (A.5)

$$(A.14) \quad L_z\psi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}\psi = \hbar m_l\psi.$$

La parte radial se resuelve a parte, y, aunque en el capítulo 1 hemos dado una resolución satisfactoria, un método más formal utiliza los denominados polinomios de Laguerre, si bien en nuestra resolución se pueden intuir. Estos polinomios forman también un conjunto ortogonal, por lo que las funciones

$$(A.15) \quad \psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

son, efectivamente, una base ortonormal del espacio de soluciones. Sobre esta cuestión, recomendamos la lectura de [11] y [12].

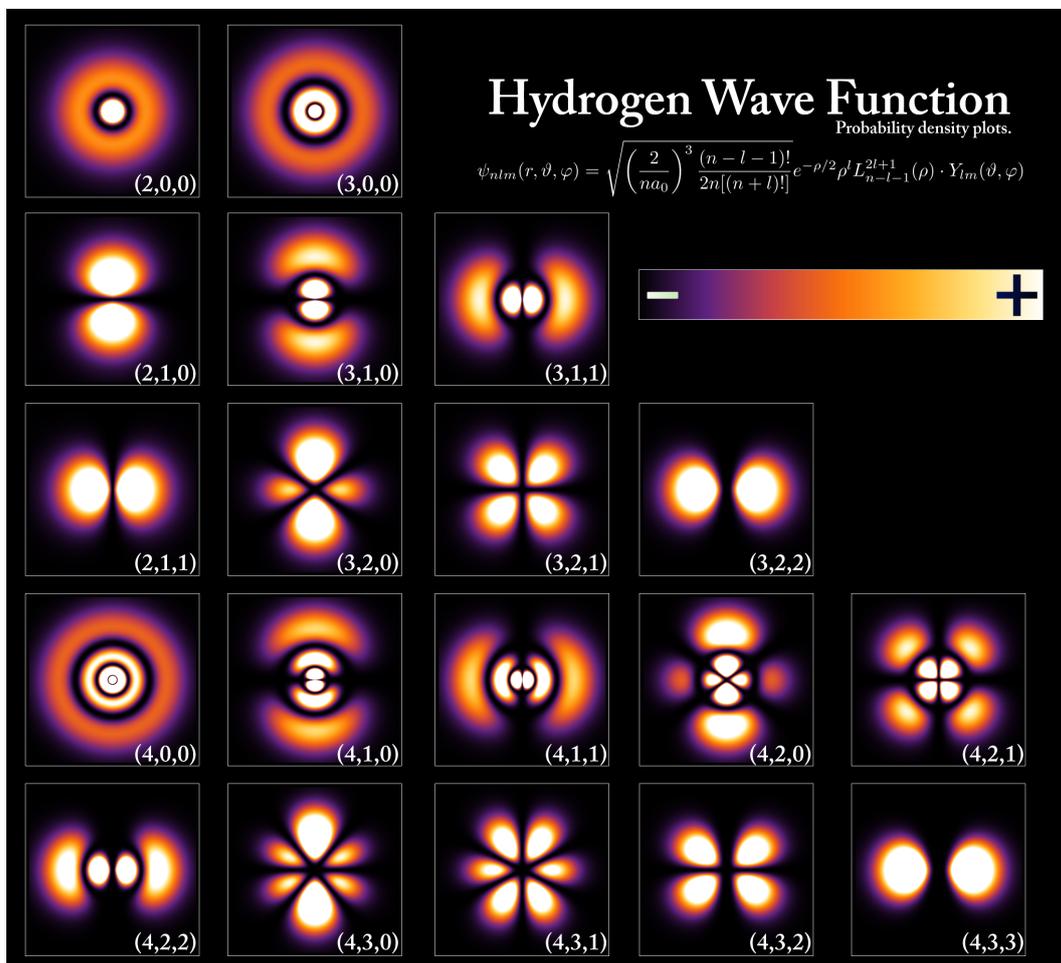


Figura A.1: Orbitales del átomo de hidrógeno (Wikimedia Commons).



# Nociones sobre relatividad especial y mecánica cuántica

---

## B.1. Postulados de la relatividad especial

- **Postulado I:** Las leyes de los fenómenos físicos son iguales en todos los sistemas de referencia (esto es, solo el movimiento relativo entre sistemas de referencia inerciales se puede medir; el concepto de movimiento relativo a un «reposo absoluto» carece de significado).
- **Postulado II:** La velocidad de la luz (en el vacío) es una constante universal, independiente de cualquier movimiento relativo a la fuente y al observador.

## B.2. Transformaciones de Lorentz

Sean dos sistemas de referencia inerciales  $K = (t, x, y, z)$  y  $K' = (t', x', y', z')$ . Suponiendo que  $K'$  se desplaza a lo largo del eje  $x$  de  $K$  con velocidad uniforme  $v$ , las coordenadas percibidas por ambos sistemas se relacionan por las *transformaciones de Lorentz*:

$$(B.1) \quad \begin{cases} x' = \frac{x-vt}{\sqrt{1-v^2/c^2}} \\ y' = y \\ z = z' \\ t' = \frac{t - \frac{vx}{c^2}}{\sqrt{1-v^2/c^2}}. \end{cases}$$

## B.3. Notación en mecánica cuántica. El bra-ket

Como ya se ha mencionado, los estados asociados a una partícula se configuran en un espacio de Hilbert  $\mathcal{H}$ , donde las funciones de onda  $\psi$  son densidades de probabilidad. Sin embargo, es muy habitual ver escrito  $|\psi\rangle$  en su lugar. Esto es la notación bra-ket, introducida por Dirac en 1935.

Según esta notación, un estado cuántico se representa por un *ket*  $|\psi\rangle$ , mientras que su adjunto  $\psi^*$  se representa por un *bra*  $\langle\psi|$ . Así, el producto interno entre dos estados se escribe

$$(B.2) \quad \langle\phi|\psi\rangle = \int_{\mathcal{R}} \phi^\dagger \psi \, dx,$$

mientras que el promedio de un estado para un determinado observable  $Q$  queda

$$(B.3) \quad \langle \phi | Q | \psi \rangle = \int_{\mathcal{R}} \phi^\dagger Q \psi \, dx.$$

Otra cuestión de notación relevante es en el caso de los operadores. A veces escribimos  $\hat{Q}$  y otras  $Q$ , pero son equivalentes. Se tiende a usar la primera cuando hay confusión con sus posibles autovalores.

## B.4. Postulados de la mecánica cuántica

El formalismo matemático de la mecánica cuántica establece siete postulados:

- **Postulado I:** El estado de un sistema físico aislado se representa, para un cierto tiempo, por un vector de estado  $|\psi\rangle$  en un espacio de Hilbert  $\mathcal{H}$  denominado espacio de estados.
- **Postulado II:** Toda cantidad física medible  $q$  está descrita por un operador hermítico  $Q$  que actúa sobre  $\mathcal{H}$ . Este operador se denomina *observable*, y sus autovectores forman una base ortonormal de  $\mathcal{H}$ .
- **Postulado III:** Como resultado de medir una cantidad física  $q$  se obtiene un autovalor de  $Q$ .
- **Postulado IV:** La probabilidad de obtener tal medida es el cuadrado de la amplitud de onda del autovector asociado.
- **Postulado V:** Tras realizar la medida, el estado pasa a ser descrito por el subespacio generado por el autovector normalizado asociado  $|\psi\rangle_n$  al autovalor (se proyecta).
- **Postulado VI:** La evolución temporal de un vector de estado  $|\psi\rangle$  está determinada por la ecuación de Schrödinger.

$$i\hbar\partial_t|\psi\rangle = H|\psi\rangle$$

- **Postulado VII:** Un sistema cuántico de  $n$  partículas idénticas es o bien completamente simétrico, en cuyo caso describe bosones, o bien completamente antisimétrico, en cuyo caso describe fermiones, bajo el intercambio de dos partículas cualesquiera.

## APÉNDICE C

# El efecto Zeeman

---

Esta sección pretende hacer un énfasis adicional en la filosofía que ha guiado el trabajo, donde buscábamos obtener una ecuación de la forma  $\partial_t \Psi = H\Psi$ , con  $H$  de una manera que encapsule cierta información sobre el sistema que queremos describir para, después, aproximar la solución considerando que  $H$  es una perturbación de un Hamiltoniano conocido.

El efecto Zeeman es un desdoblamiento adicional del espectro atómico que surge en presencia de un campo magnético externo. Dicho campo magnético interactúa con los momentos magnéticos asociados al momento angular orbital,  $\boldsymbol{\mu}_l = -\frac{e}{2mc}\mathbf{L}$ , y al espín,  $\boldsymbol{\mu}_s = -\frac{e}{2mc}\mathbf{S}$ , para dar el Hamiltoniano de Zeeman

$$(C.1) \quad \delta H_{\text{Zeeman}} = -(\boldsymbol{\mu}_l + \boldsymbol{\mu}_s) \cdot \mathbf{B} = \frac{e}{2mc} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B}.$$

Lo habitual es alinear el campo magnético con eje  $z$ , por lo que  $\delta H_{\text{Zeeman}} = \frac{e}{2mc} (L_z + 2S_z) \cdot B_z$ . Una vez llegado a esto, definimos

$$(C.2) \quad H = H^{(0)} + \delta H_{\text{rel}} + \delta H_{\text{espín-órbita}} + \delta H_{\text{Darwin}} + \delta H_{\text{Zeeman}}.$$

Distinguimos entre efecto Zeeman fuerte y débil, según el desdoblamiento de las líneas que produce supera o no a la estructura fina. No entramos en los cálculos (se puede ver [21]), pero en el débil, el Hamiltoniano de Zeeman se considera como la perturbación, y las correcciones a las energías quedan:

$$(C.3) \quad \begin{aligned} E_{nljm_j}^{(1)} &= \frac{e\hbar}{2mc} \frac{1}{\hbar} B \langle nljm_j | (L_z + 2S_z) | nljm_j \rangle \\ &= \frac{e\hbar}{2mc} \frac{1}{\hbar} B \left[ \hbar m_j \left( 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + \frac{3}{4}}{2j(j+1)} \right) \right] \\ &= \frac{e\hbar}{2mc} \frac{1}{\hbar} B g_J(l) m_j, \end{aligned}$$

donde  $g_J(l)$  se denomina el  $g$ -factor de Landé.

Por su parte, en el efecto Zeeman fuerte, es el Hamiltoniano correspondiente a la estructura fina lo que se considera como la perturbación, y las energías quedan

$$(C.4) \quad E_{nlm_l m_s} = E_n^{(0)} + \frac{e\hbar}{2mc} B (m_l + 2m_s).$$

Este efecto permite detectar campos magnéticos allá donde no se pueden medir, como en la manchas solares.



# Demostraciones y definiciones adicionales

---

## D.1. Capítulo 1

Las soluciones en el Ejemplo 1.3 tienen energía positiva:

*Demostración.* Si multiplicamos la ecuación por  $\psi^*(x)$  e integramos, nos queda

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \int_0^L \psi^*(x) \frac{d^2\psi}{dx^2} dx = E \int \psi^*(x)\psi(x)dx = E,$$

ya que tomamos  $\psi(x)$  normalizada. Si integramos por partes

$$\begin{aligned} E &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_0^L \left[ \frac{d}{dx} \left( \psi^*(x) \frac{d\psi}{dx} \right) - \frac{d\psi^*}{dx} \frac{d\psi}{dx} \right] dx \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \left( \psi^*(x) \frac{d\psi}{dx} \right) \Big|_L - \left( \psi^*(x) \frac{d\psi}{dx} \right) \Big|_0 \right] + \frac{\hbar^2}{2m} \int_0^L \left| \frac{d\psi}{dx} \right|^2 dx \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \int_0^L \left| \frac{d\psi}{dx} \right|^2 dx \geq 0. \end{aligned}$$

■

## D.2. Capítulo 2

Para demostrar que las correcciones son ortogonales al estado original, vamos a ver que un estado que no lo es se puede manipular para obtener uno que sí lo es.

*Demostración.* Supongamos que la corrección es de la forma

$$(D.1) \quad |n^{(k)}\rangle = |n^{(k)'}\rangle - a_k |n^{(0)}\rangle, \quad k \geq 1,$$

con  $a_k$  constante y  $|n^{(k)'}\rangle$  ortogonal a  $|n^{(0)}\rangle$ . El estado corregido quedaría

$$(D.2) \quad \begin{aligned} |n\rangle_\lambda &= |n^{(0)}\rangle + \lambda(|n^{(1)'}\rangle - a_1 |n^{(0)}\rangle) + \lambda^2(|n^{(2)'}\rangle - a_2 |n^{(0)}\rangle) + \dots \\ &= (1 - a_1 - \lambda - a_2 \lambda^2 - \dots) |n\rangle_\lambda |n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)'}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)'}\rangle + \dots \end{aligned}$$

Si dividimos por una constante, sigue siendo un autovalor de  $H(\lambda)$ , por lo que es una solución físicamente idéntica. Por ejemplo

$$(D.3) \quad |n\rangle'_\lambda = |n\rangle_\lambda |n^{(0)}\rangle + \frac{1}{(1 - a_1 - \lambda - a_2 \lambda^2 - \dots)} (\lambda |n^{(1)'}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)'}\rangle + \dots).$$

Con esto, obtenemos una expresión del estado corregido en términos de correcciones ortogonales a  $|n^{(0)}\rangle$ . ■

### D.3. Capítulo 4

1. El símbolo de Levi-Civita.

**Definición D.1.** En tres dimensiones, el *símbolo de Levi-Civita* se define por

$$\varepsilon_{jkn} = \begin{cases} +1 & \text{si } (j, k, n) \text{ es una permutación de } (1, 2, 3) \\ -1 & \text{si es impar} \\ 0 & \text{en otro caso.} \end{cases}$$

2. Vamos a demostrar la fórmula (4.15):

*Demostración.* Es un cálculo rutinario usando las propiedades de las matrices de Pauli (3.15), Observación 3.10:

$$\begin{aligned} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{u})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{v}) &= (\sigma_1 u_1 + \sigma_2 u_2 + \sigma_3 u_3)(\sigma_1 v_1 + \sigma_2 v_2 + \sigma_3 v_3) \\ &= \sigma_1^2 u_1 v_1 + \sigma_2^2 u_2 v_2 + \sigma_3^2 u_3 v_3 + \sigma_1 \sigma_2 u_1 v_2 + \sigma_1 \sigma_3 u_1 v_3 + \sigma_2 \sigma_1 u_2 v_1 + \sigma_2 \sigma_3 u_2 v_3 \dots \\ &= u_1 v_1 + u_2 v_2 + u_3 v_3 + \sigma_1 \sigma_2 (u_1 v_2 - u_2 v_1) + \sigma_2 \sigma_3 (u_2 v_3 - u_3 v_2) + \dots \\ &= u_1 v_1 + u_2 v_2 + u_3 v_3 + i \sigma_3 (u_1 v_2 - u_2 v_1) + i \sigma_1 (u_2 v_3 - u_3 v_2) + i \sigma_2 (u_3 v_1 - u_1 v_3) \\ &= \mathbf{u} \cdot \mathbf{v} + i \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{u} \times \mathbf{v}). \end{aligned}$$

■