

Introducción a la Mecánica Cuántica

Víctor Hugo Ponce
Septiembre 24, 2007

1. Orígenes de la Mecánica Cuántica

1.1. El mundo clásico

El mundo clásico está formado por dos tipos de constituyentes: ondas y materia. La radiación electromagnética que llamamos en general luz incluyendo a la luz visible, la infrarroja, ultravioleta y rayos X, γ , etc. es uno de los componentes, el otro son las partículas materiales: átomos y sus agregados, hasta los cuerpos macroscópicos y sus componentes elementales como núcleos y electrones.

Los cuerpos materiales ocupan una posición en el espacio que generalmente cambia en el transcurso del tiempo. Esta evolución está descrita por las leyes de Newton.

La primera ley describe el movimiento de un cuerpo aislado en el espacio, no sometido a la acción de ningún otro cuerpo, y manifiesta que el cuerpo conserva su estado de movimiento: se mueve con velocidad constante

$$\vec{v}(t) = \vec{v}(0) \quad (1)$$

La segunda ley indica que un cuerpo sometido a la acción de otro reacciona cambiando su estado de movimiento. La intensidad de la reacción depende de la causa que la produce y se identifica mediante un vector llamado fuerza, tal que el cambio en la velocidad es proporcional a dicho vector. La constante de proporcionalidad es una cualidad del cuerpo que se llama masa inercial

$$m \frac{d\vec{v}(t)}{dt} = \vec{F} \quad (2)$$

Finalmente, las acciones recíprocas entre dos cuerpos son iguales y de sentido contrario: las fuerzas del cuerpo 1 sobre el 2 y del 2 sobre 1 satisfacen:

$$\vec{F}_{12} = -\vec{F}_{21} \quad (3)$$

En cuanto a la radiación, los cuerpos con cargas eléctricas sometidos a aceleraciones emiten luz. Esta no ocupa un punto del espacio como una partícula de materia, pero como ésta posee un impulso lineal (o momento lineal, o momentum, etc.) y una energía.

La luz se manifiesta por la fuerza que ejerce sobre las cargas que encuentra en su camino; es similar a un fluido que se desplaza por el espacio ocupando regiones extensas. Se distingue por los fenómenos de interferencia, como el de difracción por dos rendijas.

1.2. El mundo atómico

En la vida diaria estamos acostumbrados a observar cuerpos con tamaños del orden de los centímetros y masas del orden de los gramos. ¿Cómo se comparan las dimensiones de un átomo con la de un cuerpo macroscópico?. Una fila de 10 millones de átomos de hidrógeno mediría 1 milímetro; comparar con el caso de 10 millones de personas separadas un metro una de otra que formarían una fila de 10 mil kilómetros de largo.

¿Siguen siendo válidas las leyes de la física clásica en este mundo macroscópico?. Consideremos un átomo, formado por un núcleo con carga positiva rodeado de electrones de carga negativa de forma que el sistema es eléctricamente neutro. La masa del núcleo es muy grande comparada con la de los electrones (en el caso del más liviano que es el núcleo de hidrógeno es 1836 veces la masa de un electrón), por lo que el núcleo permanece prácticamente en reposo mientras los electrones se mueven en su cercanía. La interacción atractiva que percibe un electrón es la electrostática, idéntica a la gravitatoria en su dependencia con la distancia. Por consiguiente, desde el punto de vista de la física clásica el átomo sería un sistema solar en

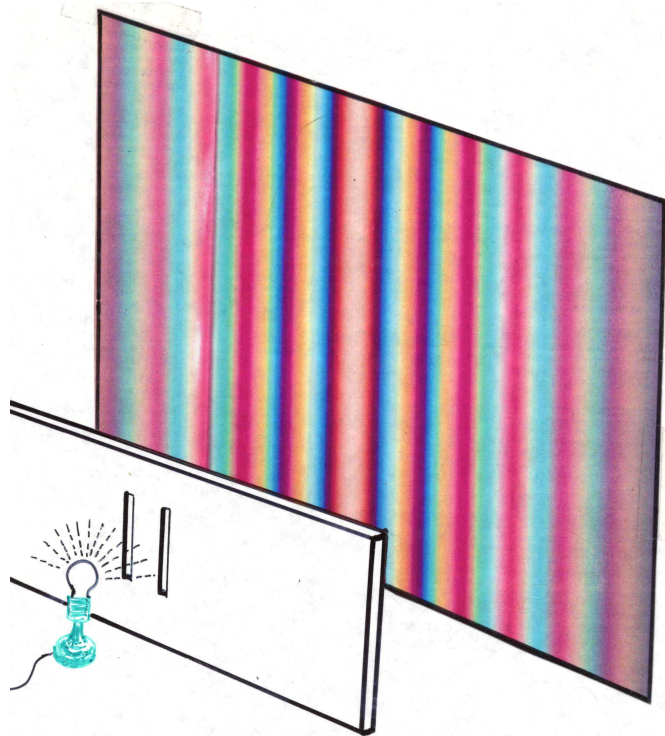


Figura 1: Difracción de luz blanca por dos rendijas.

miniatura, con los electrones como planetas siguiendo órbitas cerradas en torno del núcleo, que hace las veces del sol.

Surge de inmediato un problema con este modelo: dado que los electrones son cargas eléctricas y están sometidos a aceleraciones, la electrodinámica clásica demuestra que sufrirán una pérdida continua de energía en forma de radiación. El átomo sería inestable y terminaría con los electrones absorbidos en el núcleo.

Concluimos que las leyes de la física clásica, válidas para distancias, masas y tiempos naturales en el mundo macroscópico, no pueden extrapolarse al mundo atómico.

2. La luz (una onda) tiene propiedades de partícula. Efecto fotoeléctrico

Cuando incide luz sobre una superficie metálica se emiten electrones si la frecuencia de la radiación es superior a un valor umbral ν_0 característico del metal. El flujo de electrones emitidos depende de la intensidad de la luz incidente, en tanto que su energía es independiente de dicha intensidad.

En 1905 Einstein interpretó este fenómeno, proponiendo que un rayo de luz está formado por unidades elementales llamadas fotones, que poseen una energía proporcional a la frecuencia de la radiación:

$$E = h\nu \quad (4)$$

(constante de Planck $h = 6,629 \times 10^{-27} \text{ ergios} \times \text{segundo}$, ν : frecuencia circular, *ciclos por segundo*)

El efecto fotoeléctrico se entiende suponiendo que los electrones casi libres del metal absorben un fotón, ganando la energía $h\nu$ que les permite superar la barrera de energía potencial presente en la superficie del metal. Cuando el electrón que absorbe un fotón es el más energético del metal, la energía cinética con que se mueve en el vacío está dada por la relación:

$$T = h\nu - W \quad (5)$$

W es la función trabajo del metal.

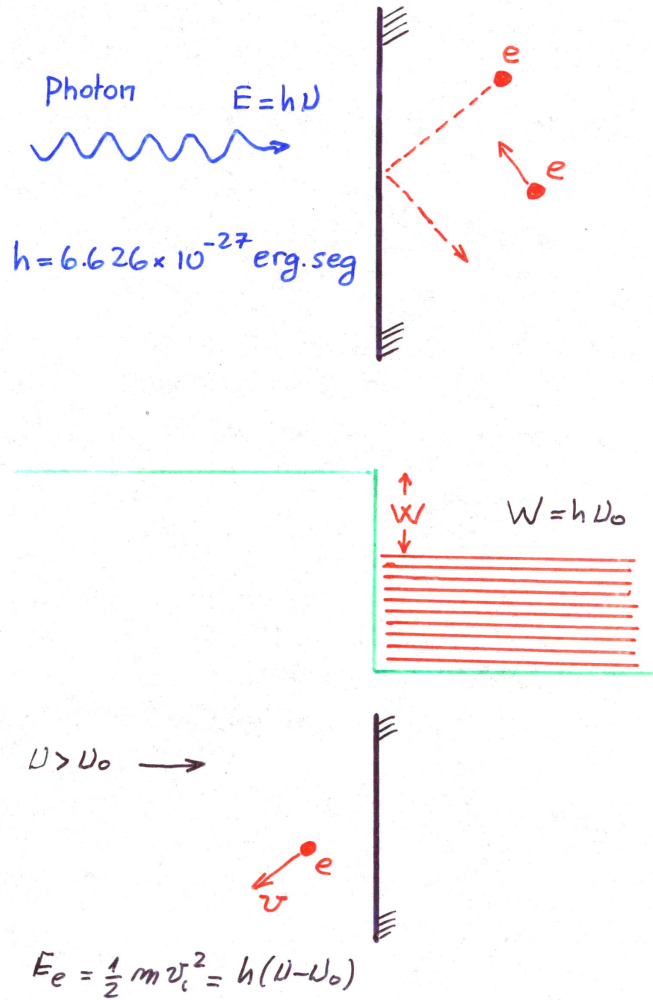


Figura 2: Efectofotoeléctrico.

2.1. Efecto Compton

La imagen de la radiación electromagnética como compuesta de partículas se refuerza con el efecto Compton, observado cuando rayos X (radiación de frecuencia superior a la de la luz visible y ultravioleta) incide sobre una lámina delgada: la luz es dispersada y para una dirección θ de observación detrás de la lámina se detecta radiación de dos frecuencias: la incidente ν y una menor ν' . Suponiendo que la luz está compuesta de partículas, y dado que de acuerdo a la electrodinámica clásica la energía y el impulso de la radiación están relacionados por

$$P = E/c \quad (6)$$

le asignamos a cada fotón de energía $E = h\nu$ el impulso

$$p = h\nu/c \quad (7)$$

Estudiamos ahora la colisión del fotón, partícula de energía e impulso $h\nu, h\nu/c$, con un electrón de la lámina que puede ser considerado como libre frente a la energía del fotón X. La conservación de impulso y energía durante la colisión permite determinar la energía $E' = h\nu'$ del fotón dispersado en la dirección θ . Dado que el electrón adquiere energía cinética producto de la colisión, la frecuencia obtenida será $\nu' < \nu$. Además, en cualquier dirección de observación se encontrará luz con la frecuencia incidente, proveniente de la dispersión elástica de los fotones con los núcleos atómicos del material, dado que la masa nuclear puede considerarse como infinita frente a la energía puesta en juego durante la colisión.

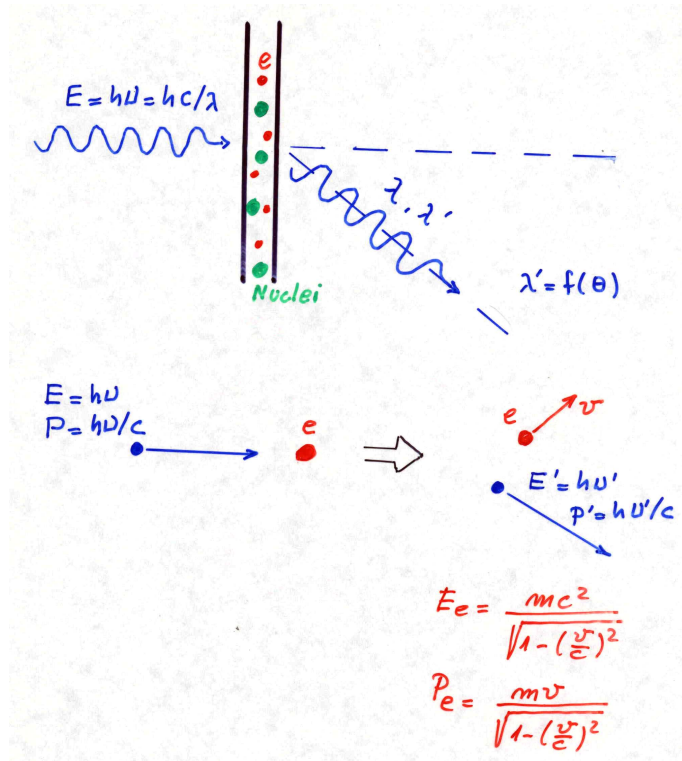


Figura 3: Efecto Compton desde una lámina metálica.

Ahora que estamos convencidos de la naturaleza corpuscular de la radiación, corresponde que nos hagamos la pregunta sobre cómo vamos a reconciliar esta cualidad con las propiedades ondulatorias de la radiación.

2.2. La materia tiene propiedades ondulatorias

Si las ondas electromagnéticas tienen propiedades de partícula, ¿no tendrán las partículas propiedades ondulatorias?. Hemos visto que el impulso lineal de un fotón está relacionado directamente con la longitud de onda λ de la radiación

$$p = h\nu/c = h/\lambda \quad (8)$$

El físico francés Louis de Broglie propuso en 1923 que los cuerpos materiales poseen una longitud de onda asociada que les asignan propiedades de onda, y que tiene la misma forma que para los fotones

$$\lambda = h/p \quad (9)$$

La longitud de onda asociada a los cuerpos macroscópicos es tan pequeña que sus propiedades ondulatorias pasan desapercibidas. Por ejemplo, para un cuerpo de 1 gramo que se mueve a 1cm/seg. su longitud de onda asociada es $\lambda = h = 6,6 \times 10^{-27} \text{ cm}$.

La hipótesis de de Broglie puede verificarse enviando un haz de electrones hacia la superficie de un sólido cristalino. La onda asociada a cada electrón es dispersada por los átomos en los planos atómicos del cristal. Las ondas emergentes desde los átomos de un plano se superponen y propagan en frentes de onda que representan interferencia constructiva, es la onda reflejada por el plano. Cuando las ondas reflejadas por los sucesivos planos del cristal interfieren constructivamente se produce un máximo en el flujo de electrones reflejados por el cristal. Los ángulos de interferencia constructiva están dados por la ley de Bragg:

$$\sin \theta = n\lambda/2a \quad (10)$$

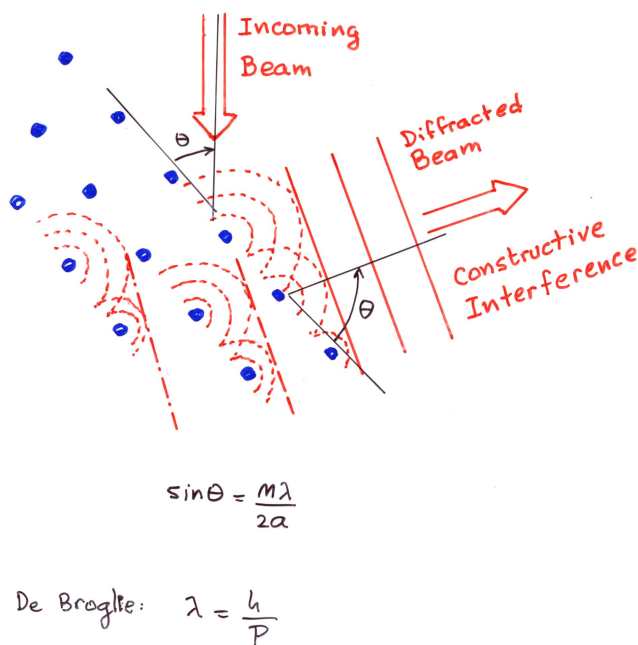


Figura 4: Reflexión de Bragg.

La difracción de electrones por cristales fue observada por Davisson y Germer en 1926, y la hipótesis de de Broglie fue verificada sin lugar a ninguna duda.

2.3. Difracción por dos rendijas

El esquema de este experimento se presenta en la Figura 1: partículas o fotones con impulso lineal bien definido inciden sobre una pantalla que presenta dos rendijas. Las partículas que pueden atravesar dicha pantalla a través de las rendijas arriban a una segunda pantalla, que hace de detector, donde se registra el punto de impacto.

Cuando se emplea luz en el experimento, según la física clásica se tiene una onda que ocupa todo el espacio a la izquierda, y las porciones de dicha onda que pasan a través de las rendijas se superponen en el espacio de la derecha, generando una figura de difracción a través de la interferencia constructiva o destructiva entre ambas. Cuando los caminos ópticos difieren en un número entero de longitudes de onda tendremos máximos en el arribo de la radiación a la pantalla detectora.

Ahora tenemos en cuenta que tanto para fotones como para electrones estamos tratando con partículas. La curva C de la siguiente figura representa la densidad de impactos de dichas partículas observados en la pantalla detectora.

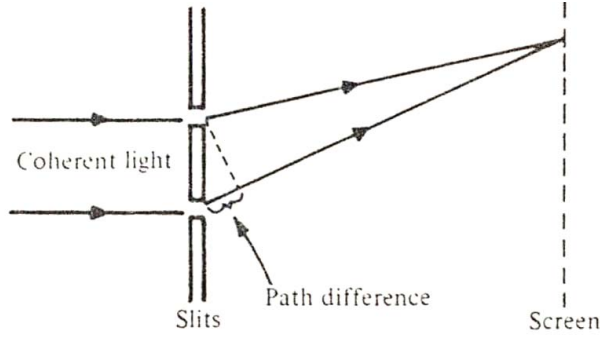


Figura 5: Diferencia de caminos ópticos de los rayos que emergen de las dos rendijas.

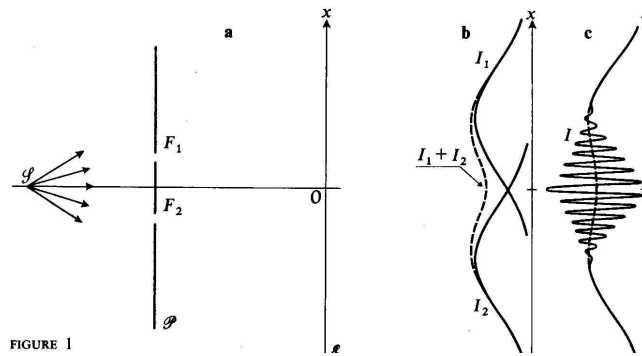


Figura 6: Franjas de difracción.

Algo notable ocurre cuando disminuimos el flujo de partículas de forma tal que podamos detectar una por una las partículas que impactan en la pantalla detectora: se registran los arribos individuales en puntos bien definidos, al principio pareciera que las partículas llegan al azar, pero cuando se acumulan los impactos comienzan a notarse las franjas típicas de la difracción!

La forma de explicar este resultado para partículas es que hay dos ondas asociadas a su movimiento que se originan en cada rendija; las identificamos como

$$\Psi_1(\vec{r}, t), \Psi_2(\vec{r}, t)$$

de forma que la onda que describe el movimiento con las dos rendijas abiertas es la superposición de ambas:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi_1(\vec{r}, t) + \Psi_2(\vec{r}, t) \quad (11)$$

¿Cómo relacionamos esta onda con la densidad de partículas arribadas a la pantalla detectora?. La electrodinámica clásica nos dice que la energía de la radiación es proporcional al módulo cuadrado de la onda electromagnética que representa a los campos. Como el fotón es un paquete de energía, la probabilidad de hallar un fotón en un punto dado del espacio deberá ser proporcional al módulo cuadrado de la onda asociada, a la que de ahora en más llamaremos **función de onda**.

Si los electrones o fotones siguieran trayectorias como las de partículas clásicas, el fenómeno de difracción no debería existir, pues la partícula pasa por una rendija, y poco importa que la otra esté abierta o tapada. Justamente, la gráfica B de la figura muestra el resultado obtenido cuando se tapa una rendija o la otra, con un resultado que en nada se parece a las franjas de difracción de la gráfica C.

El análisis del experimento de las dos rendijas nos ha permitido conocer dos propiedades fundamentales de la función de onda de una partícula:

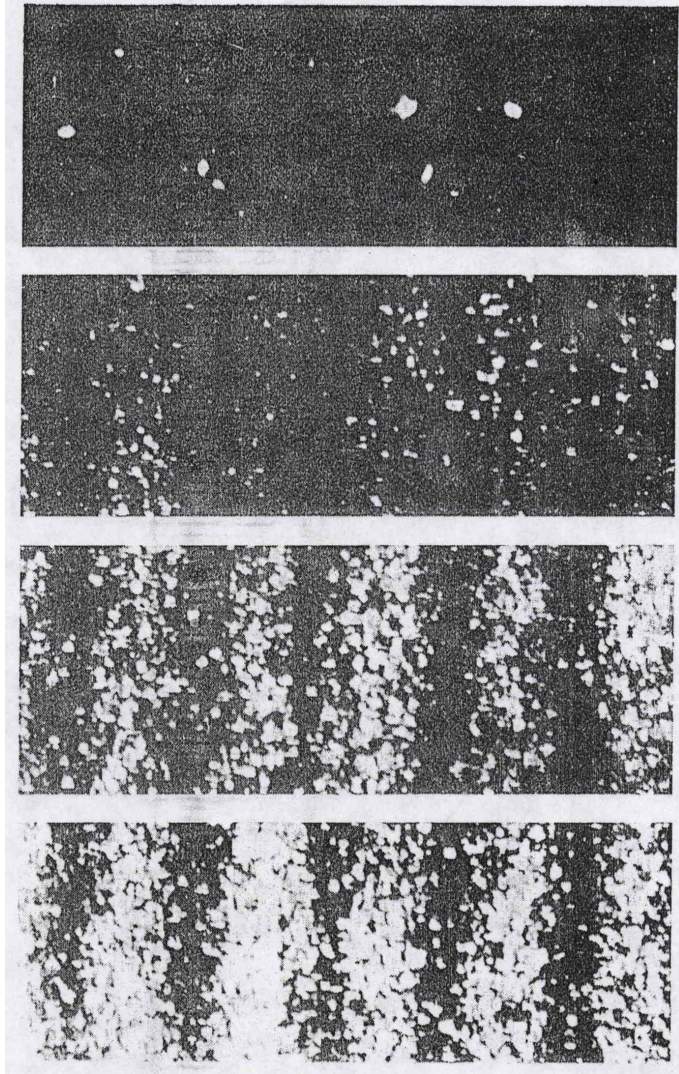


Figura 7: Imagen a tiempos sucesivos de la llegada de electrones a la pantalla.

1) su módulo cuadrado está relacionado a la probabilidad de hallar a la partícula en un punto del espacio,

$$\rho(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 \quad (12)$$

Como la probabilidad de hallar a la partícula en cualquier punto del espacio debe ser uno, la función de onda debe satisfacer la condición de normalización:

$$\int d^3r |\Psi(\vec{r}, t)|^2 = 1 \quad (13)$$

2) una superposición de posibles funciones de onda $\Psi_i(\vec{r}, t)$ es también una función de onda posible para la partícula:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_i a_i \Psi_i(\vec{r}, t) \quad (14)$$

3. La función de onda

3.1. Partícula libre

Para determinar la función de onda de una partícula que se mueve libremente a lo largo del eje x hacemos uso de la relación de de Broglie que define su longitud de onda a partir del impulso lineal

$$\lambda = h/p \quad (15)$$

y por analogía con el caso de fotones proponemos que la frecuencia esté relacionada con la energía como

$$\nu = E/h \quad (16)$$

El impulso y la energía de una partícula libre no relativista están ligados por:

$$E = p^2/2m \quad (17)$$

por lo que existe una única longitud de onda y frecuencia posibles para la función de onda:

$$\Psi(x, t) = Ae^{ikx - i\omega t} \quad (18)$$

donde

$$k = 2\pi/\lambda = 2\pi p/h \quad (19)$$

que escrita en términos del impulso p resulta

$$\Psi(x, t) = Ae^{i(px - iEt)/\hbar} \quad (20)$$

donde utilizamos la constante $\hbar = h/2\pi$.

La función de onda (20) describe una partícula libre que se mueve con impulso bien definido p , y la probabilidad de encontrar a la partícula en un punto del espacio es constante

$$\rho(x, t) = |A|^2 \quad (21)$$

Si el movimiento es no acotado a lo largo del eje x , la probabilidad de encontrar a la partícula en un punto x cualquiera debe tender a cero, esto significa que $A \rightarrow 0$ en un todo de acuerdo con la condición de normalización (14).

3.2. Paquetes de ondas y principio de incertidumbre

Debido a que una combinación lineal de funciones de onda es también una función de onda posible, podemos construir un "paquete"

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dp A(p/\hbar) e^{i(px - Et)/\hbar} \quad (22)$$

$A(p/\hbar)$ representa los pesos con que intervienen las funciones de onda de impulso p .

La ecuación (22) determina que $A(p/\hbar)$ es la transformada de Fourier de la función de onda $\Psi(x, 0)$. La transformada de Fourier inversa intercambia los roles de Ψ y A :

$$A(p/\hbar) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dx \Psi(x, 0) e^{-ipx/\hbar} \quad (23)$$

Existe una clara simetría entre Ψ y A , y el conocimiento de una de ellas permite determinar la otra. El papel de Ψ en el espacio x y el de A en el p deberán ser equivalentes, por lo que proponemos que la densidad de probabilidad de hallar a la partícula con impulso p sea el módulo al cuadrado de $A(p/\hbar)$:

$$\rho(p) = |A(p/\hbar)|^2 \quad (24)$$

Vamos a considerar una forma explícita de $A(p/\hbar)$, la de una función gaussiana:

$$A(p) = \frac{A_0}{\sqrt{a}} e^{-(p-p_0)^2 a^2 / 4\hbar^2 - ipx_0 / \hbar} \quad (25)$$

que reemplazada en (20) da lugar a una función de onda también de forma gaussiana:

$$\Psi(x, t) = \frac{N_0}{\sqrt{a}} e^{-(x-x_0)^2 / a^2 + ipx_0 / \hbar - iEt / \hbar} \quad (26)$$

La dispersión en los valores de p es

$$(\Delta p)^2 = \int dp (p - p_0)^2 A(p/\hbar)^2 = \left(\frac{\hbar}{a}\right)^2 \quad (27)$$

En tanto que la dispersión en la coordenada x es:

$$(\Delta x)^2 = \int dx (x - x_0)^2 \Psi(x, t)^2 = \left(\frac{a}{2}\right)^2 \quad (28)$$

Estos resultados nos dicen que podemos construir un paquete que tenga una dispersión muy pequeña en los valores de la posición de la partícula, pero a costa de una gran incertidumbre en los valores del impulso o viceversa. De hecho, el producto de las dispersiones $\Delta p \cdot \Delta x$ es independiente del parámetro a de la función gaussiana:

$$\Delta p \cdot \Delta x = \frac{\hbar}{2} \quad (29)$$

La forma gaussiana (25) para la función $A(p/\hbar)$ es la que produce el mínimo valor para el producto de estas dispersiones.

La relación (29) expresa el famoso **principio de indeterminación de Heisenberg: el producto de las dispersiones de valores del impulso y posición de una partícula no puede hacerse menor que $\hbar/2$.** .

3.3. Ecuación de ondas

Acabamos de definir funciones de onda que describen una partícula en movimiento libre en una dimensión. Debemos avanzar ahora al estudio de partículas sometidas a fuerzas externas y/o a condiciones de vínculo que limitan su movimiento.

En el caso de ondas clásicas como las electromagnéticas, las producidas en un fluido o la propagación del calor, la función de onda se obtiene como la solución de una ecuación diferencial a derivadas parciales en las coordenadas y el tiempo.

Tomando como banco de pruebas el caso de la partícula libre cuya función de onda (20) conocemos, vemos que la acción de la derivadas $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ es equivalente a la de $\frac{\partial}{\partial t}$:

$$\Psi(x, t) = A e^{i(px - iEt) / \hbar} \quad (30)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) = -\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi(x, t) \quad (31)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \frac{-iE}{\hbar} \Psi(x, t) \quad (32)$$

una ecuación diferencial compuesta de estas dos operaciones tiene como solución la función de onda de partícula libre si las combinamos de la siguiente forma:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \Psi(x, t) = 0 \quad (33)$$

El primer término representa la energía cinética pues de acuerdo a (31)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) = \frac{p^2}{2m} \Psi(x, t) \quad (34)$$

Cuando la partícula se mueva sometida a una energía potencial $V(x)$ la propuesta natural para la ecuación de ondas será agregar esta energía potencial al término de energía cinética:

$$\boxed{\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\right) \Psi(x, t) = 0} \quad (35)$$

Esta es la ecuación de ondas propuesta por Erwin Schrödinger en 1926, probablemente la ecuación más mencionada en la física del siglo 20.

4. Interpretación probabilista de la mecánica cuántica

La probabilidad de hallar la partícula entre x y $x+dx$ es:

$$dP(x, t) = |\Psi(x, t)|^2 dx \quad (36)$$

Desde el punto de vista de la medición de la posición, ese resultado nos dice que si preparamos el estado inicial de la partícula, lo dejamos evolucionar hasta un tiempo t , medimos la posición y repetimos el procedimiento muchas veces, la distribución de valores x medidos estará dada por la función $|\Psi(x, t)|^2$. El valor medio de los valores de x es:

$$\langle x \rangle = \int dx \cdot x |\Psi(x, t)|^2 \quad (37)$$

Dado que la transformada de Fourier (23) de $\Psi(x, t)$ representa la función de onda en el espacio de impulsos, tendremos en este espacio las relaciones equivalentes:

$$dP(p, t) = |A(p/\hbar)|^2 dp \quad (38)$$

$$\langle p \rangle = \int dp \cdot p |A(p/\hbar)|^2 \quad (39)$$

Podemos expresar este último resultado en términos de la función de onda $\Psi(x, t)$ usando (23)

$$\begin{aligned} \langle p \rangle &= \frac{1}{2\pi} \int dk \int dx \Psi^*(x, t) e^{ikx} \int dx' \Psi(x', t) e^{-ikx'} \cdot \hbar k \\ &= \frac{i\hbar}{2\pi} \int dk \int dx \Psi^*(x, t) e^{ikx} \int dx' \Psi(x', t) \frac{\partial}{\partial x'} e^{-ikx'} \end{aligned} \quad (40)$$

integrando por partes en x y considerando que $\Psi(\pm\infty, t) = 0$:

$$\langle p \rangle = -\frac{i\hbar}{2\pi} \int dk \int dx \Psi^*(x, t) \int dx' \frac{\partial}{\partial x'} \Psi(x', t) e^{ik(x-x')} \quad (41)$$

la integral en k es inmediata dando como resultado la función delta de Dirac:

$$\int dk \cdot e^{ik(x-x')} = 2\pi \delta(x-x') \quad (42)$$

de forma que obtenemos:

$$\langle p \rangle = \int dx \Psi^*(x, t) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right) \Psi(x, t) \quad (43)$$

Este resultado muestra las características más distintivas de la mecánica cuántica:

la naturaleza probabilista de los resultados de las mediciones realizadas sobre el sistema en estudio, y la representación de las variables dinámicas tales como el impulso lineal por medio de operadores diferenciales, en lugar de ser funciones del tiempo como en la mecánica clásica.

La distribución de valores medidos del impulso lineal puede determinarse si conocemos todos los momentos $\langle p^n \rangle$ de dicha distribución, los que pueden calcularse como hicimos en (43) con el primero $\langle p \rangle$

$$\langle p^n \rangle = \int dx \Psi^*(x, t) (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x})^n \Psi(x, t) \quad (44)$$

concluimos entonces que si conocemos la función de onda Ψ podemos determinar exactamente la distribución de valores medidos para el momento de la partícula. Lo mismo vale para la posición x , donde el operador correspondiente es la misma variable x :

$$\langle x \rangle = \int dx \Psi^*(x, t) x \Psi(x, t) \quad (45)$$

A partir del conocimiento de los valores medios del cuadrado del impulso lineal y de cualquier potencia de la coordenada podemos hallar el valor medio de la energía para la partícula en un potencial $V(x)$, desarrollable en general en serie de potencias:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \left\langle \frac{\widehat{p}^2}{2m} + V(x) \right\rangle \\ &= \int dx \Psi^*(x, t) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \Psi(x, t) \end{aligned} \quad (46)$$

El operador energía total

$$\widehat{H}(p, \widehat{x}) = \frac{\widehat{p}^2}{2m} + V(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \quad (47)$$

es el llamado Hamiltoniano del sistema.

Siguiendo el mismo procedimiento que con la energía podemos hallar el valor medio de cualquier magnitud física del sistema que sea medible (magnitudes que se dan en llamar **observables** del sistema).

4.1. Estados estacionarios

En el caso de una partícula moviéndose en tres dimensiones, la ecuación de Schrödinger (35) se generaliza a:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V(\vec{r}) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right] \Psi(\vec{r}, t) = 0 \quad (48)$$

donde $\nabla_r^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ es el operador Laplaciano.

Su solución puede obtenerse mediante el método de separación de variables. Este consiste en proponer una solución particular de la forma:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}) \cdot \tau(t) \quad (49)$$

que reemplazada en (48) produce

$$\frac{1}{\varphi(\vec{r})} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = \frac{i\hbar}{\tau(t)} \frac{\partial}{\partial t} \tau(t) = 0 \quad (50)$$

para que valga esta igualdad es necesario que cada uno de los miembros sea igual a una constante, que llamamos E :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = E \varphi(\vec{r}) \quad (51)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\tau(t) = -\frac{iE}{\hbar}\tau(t) \quad (52)$$

La ecuación (52) se resuelve fácilmente.

$$\tau(t) = e^{-iEt/\hbar} \quad (53)$$

mientras que (51), la ecuación de Schrödinger estacionaria, depende de las fuerzas actuantes sobre la partícula a través del potencial $V(\vec{r})$.

Necesitamos conocer qué valores podemos asignar a la constante de separación E: la respuesta es cualquier valor que produzca una función de onda con el correcto comportamiento, esto es continua, derivable, finita y normalizable:

$$\int dx |\Psi(\vec{r}, t)|^2 = \int dx \varphi^2(\vec{r}) = 1 \quad (54)$$

(suponemos que φ es real pues la ecuación (51) tiene sólo términos reales).

Puede haber muchos valores de E que produzcan funciones de onda aceptables, las llamaremos autofunciones del Hamiltoniano correspondientes al autovalor E:

$$\hat{H}(\hat{p}, \vec{r})\varphi_E(\vec{r}) = E\varphi_E(\vec{r}) \quad (55)$$

Hemos obtenido una cantidad de soluciones particulares de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (48)

$$\Phi_E(\vec{r}, t) = \varphi_E(\vec{r})e^{-iEt/\hbar} \quad (56)$$

La solución general de la ecuación de Schrödinger será una combinación lineal de éstas:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_E a_E \varphi_E(\vec{r})e^{-iEt/\hbar} \quad (57)$$

donde los coeficientes a_E son números complejos arbitrarios fijados por el valor de la función de onda al tiempo inicial de su evolución.

Debido a que se puede probar que las funciones $\varphi_E(\vec{r})$ forman una base completa, el desarrollo (57) permite satisfacer cualquier condición inicial $\Psi(\vec{r}, t)$. Cuando esta condición inicial coincide con una de las funciones $\varphi_E(\vec{r})$ la función de onda se reduce a:

$$\Phi_E(\vec{r}, t) = \varphi_E(\vec{r})e^{-iEt/\hbar} \quad (58)$$

en este caso la densidad de probabilidad de encontrar a la partícula en un punto x es

$$|\Phi_E(x, t)|^2 = \varphi_E^2(x) \quad (59)$$

resultando independiente del tiempo. Por esta razón, los estados descriptos por (59) se denominan **estados estacionarios**. El valor medio de la energía para un estado estacionario es:

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= \int dx \Phi_E^*(x, t) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \Phi_E(x, t) \\ &= E \end{aligned} \quad (60)$$

Además, el valor medio del cuadrado de la energía resulta

$$\langle H^2 \rangle = E^2$$

que junto a $\langle H \rangle = E$ indica que la distribución de los valores medidos para la energía tiene dispersión cero:

$$\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = 0$$

Esto significa que la distribución de valores medidos es una función delta, por lo que hay certeza de obtener el valor E al realizar una medición de la energía. Entonces, **los estados estacionarios poseen una energía bien definida dada por el autovalor correspondiente. Además, la densidad de probabilidad de los valores de la coordenada es independiente del tiempo.**

4.2. Estados ligados en un pozo cuadrado unidimensional

Los estados estacionarios para una partícula en un pozo cuadrado unidimensional están descriptos por las autofunciones:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right]\varphi_E(x) = E\varphi_E(x) \quad (61)$$

donde:

$$\begin{aligned} V(x) &= 0, -a < x < a \\ &= V_0, |x| > a \end{aligned} \quad (62)$$

Debido a que $V(x) = V(-x)$ las soluciones de (61) tienen paridad bien definida:

$$\varphi_E(x) = \pm \varphi_E(-x) \quad (63)$$

Comenzamos analizando las autofunciones pares:

Para $|x| < a$ (61) es:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi_E(x) = E\varphi_E(x), |x| < a \quad (64)$$

y la solución par es:

$$\varphi_E(x) = A \cdot \cos(kx) \quad (65)$$

donde

$$k = \sqrt{2mE/\hbar^2} \quad (66)$$

Para $|x| > a$ tenemos:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_0\right]\varphi_E(x) = E\varphi_E(x) \quad (67)$$

Consideramos el caso $E < V_0$, que en mecánica clásica corresponde a estados ligados de la partícula en el pozo. La solución de (67) resulta:

$$\begin{aligned} \varphi_E(x) &= B \cdot e^{-\kappa x}, x > a \\ \varphi_E(x) &= B \cdot e^{\kappa x}, x < -a \end{aligned} \quad (68)$$

donde:

$$\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)/\hbar^2} \quad (69)$$

Las constantes A,B se determinan de modo que la función de onda sea continua y derivable en los puntos $x = \pm a$. La continuidad de $\varphi_E(x)$ y sus derivadas en $x = a$ produce un par de ecuaciones

$$A \cdot \cos(ka) = B \cdot e^{-\kappa a} \quad (70)$$

$$-A \cdot k \cdot \sin(ka) = -B \cdot \kappa \cdot e^{-\kappa a} \quad (71)$$

y para $x = -a$:

$$A \cdot \cos(ka) = B \cdot e^{-\kappa a} \quad (72)$$

$$A \cdot k \cdot \sin(ka) = B \cdot \kappa \cdot e^{-\kappa a} \quad (73)$$

Vemos que hay dos ecuaciones independientes, que junto a la condición de normalización

$$\int dx |\varphi_E(x)|^2 = 1 \quad (74)$$

permiten fijar las constantes A,B y el autovalor de la energía E. Explícitamente:

$$A^2 \int_{-a}^a dx \cdot \cos^2(kx) + 2B^2 \int_a^\infty dx e^{-2\kappa x} = 1 \quad (75)$$

para la normalización,

$$A \cdot \cos(ka) = B \cdot e^{-\kappa a} \quad (76)$$

para la continuidad de la función de onda, y:

$$\kappa = k \cdot \tan(ka) \quad (77)$$

para la continuidad de la derivada logarítmica $\varphi'_E(a)/\varphi_E(a)$.

Las ecuaciones (75) y (76) determinan las constantes A y B, mientras que (77) fija el valor físico del autovalor E de la energía a través del valor del número de onda k:

$$\sqrt{\frac{\alpha^2}{(ka)^2} - 1} = \tan(ka) \quad (78)$$

donde:

$$\alpha^2 = 2mV_0a^2/\hbar^2, E = \hbar^2k^2/2m \quad (79)$$

La relación (78) presenta siempre al menos una solución para k, porque el miembro izquierdo decrece desde infinito a cero para ka crecientes entre 0 y α , mientras el miembro derecho crece desde cero a infinito para $0 \leq ka \leq \pi/2$. Es posible que haya varias soluciones cuando $\alpha > \pi$, que aparecen en la figura siguiente como las intersecciones de las curvas que representan a ambos miembros de la ecuación. Cada solución E_n define un estado estacionario $\varphi_n(x)$.

Acabamos de encontrar una característica distintiva de la mecánica cuántica: **la energía de los sistemas ligados adopta solamente valores discretos.**

El mismo procedimiento puede ser aplicado para determinar las autofunciones impares $\varphi_E(x) = -\varphi_E(-x)$, cuya forma funcional es:

$$\begin{aligned} \varphi_E(x) &= A \cdot \sin(kx) \quad |x| < a \\ \varphi_E(x) &= B \cdot e^{-\kappa x} \quad x > a \\ \varphi_E(x) &= -B \cdot e^{\kappa x}, \quad x < -a \end{aligned} \quad (80)$$

Las condiciones de normalización y continuidad resultan ahora:

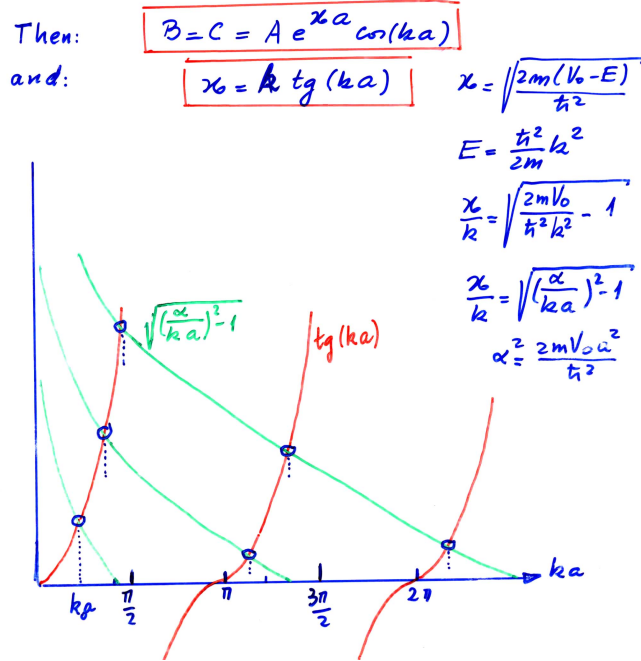


Figura 8: resolución gráfica de las raíces del pozo cuadrado.

$$A^2 \int_{-a}^a dx \cdot \sin^2(kx) + 2B^2 \int_a^\infty dx e^{-2\kappa x} = 1 \quad (81)$$

$$A \cdot \sin(ka) = B \cdot e^{-\kappa a}$$

$$-\kappa = k \cdot \cot(ka)$$

la última de las cuales determina los autovalores de energía para estos estados estacionares impares:

$$\sqrt{\frac{\alpha^2}{(ka)^2} - 1} = -\cot(ka) \quad (82)$$

Esta ecuación no tiene soluciones posibles para $ka < \pi/2$.

La siguiente figura presenta la forma funcional de las tres autofunciones de energía más baja para un pozo específico.

5. Descripción de estados deslocalizados

Los experimentos de mayor trascendencia en la Física fueron aquellos donde se hace colisionar partículas atómicas entre sí. El primero consistió en el bombardeo de partículas alfa (núcleos de helio) sobre láminas de oro por el grupo de Rutherford en 1911, que probó la existencia del núcleo atómico como partícula casi puntual que posee toda la carga eléctrica positiva y casi toda la masa del átomo. Experimentos posteriores a finales de los años 20 con el bombardeo de electrones mostraron que el núcleo es a su vez una partícula compuesta por nucleones: protones con una carga positiva y neutrones. Luego en los años 70 experimentos con fotones y electrones a energías de varios cientos de mega electrón voltios (MeV) (1 electrón voltio es la energía adquirida por un electrón ubicado en un potencial eléctrico de 1 voltio) mostraron la estructura interna de los nucleones formada por estados ligados de partículas (quarks). Para estudiar estas colisiones debemos poder describir con el formalismo cuántico un haz de partículas que se mueve en un potencial

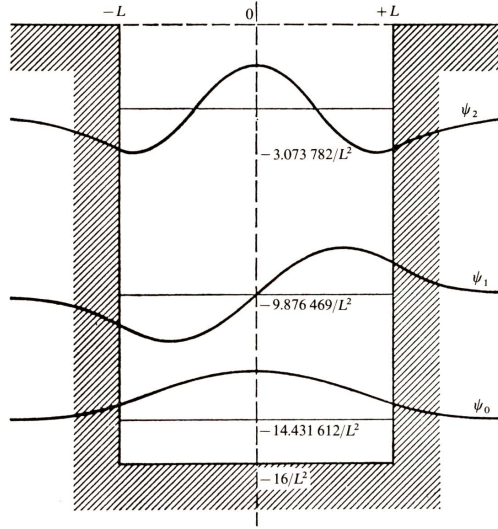


Figura 4.4 Funciones de onda y potencial para un pozo cuadrado con $|U_0|^{1/2}L = 4$.

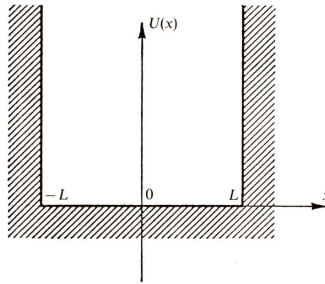


Figura 4.5 Pozo cuadrado infinito.

Figura 9: Autofunciones del pozo cuadrado infinito.

externo. El haz de proyectiles es siempre lo suficientemente débil como para que la distancia entre sus partículas sea grande, de forma de poder despreciar su interacción mutua. Entonces cada partícula se mueve solamente sometida al potencial externo:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \quad (83)$$

Cuando efectuemos una medición de la posición de las partículas del haz, ahora $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$ no va a representar la probabilidad por unidad de volumen de hallar una dada, sino la densidad de partículas del haz en el punto \vec{r} :

$$\rho(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 \quad (84)$$

porque cualquiera de las partículas del haz puede ser encontrada en el volumen unitario en torno de \vec{r} . La siguiente figura grafica la situación para un haz que incide desde la izquierda sobre un potencial localizado en cercanías del origen

A la izquierda del potencial la función de onda debe tener como condición de contorno una onda plana, que describe el flujo incidente de proyectiles. Estos estarán determinados por la velocidad de las partículas

$$v = \frac{\hbar k}{m} \quad (85)$$

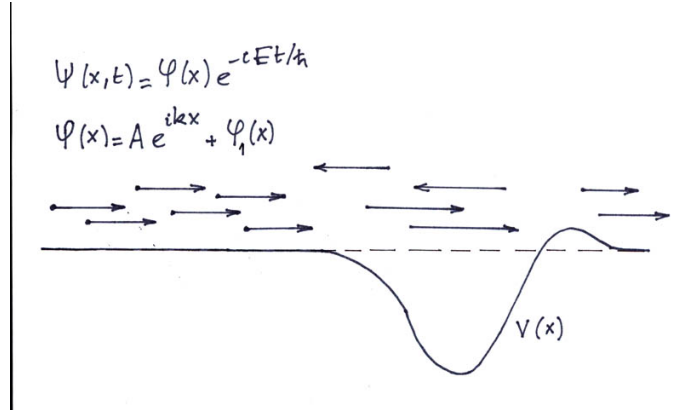


Figura 10:

y la densidad de las mismas:

$$\rho = |A|^2 \tag{86}$$

el flujo (número de partículas que atraviesan la unidad de área por unidad de tiempo) es:

$$J = |A|^2 v \tag{87}$$

6. Condiciones de continuidad de la función de onda para potenciales discontinuos

Los potenciales de problemas reales son continuos, pero es habitual emplear en algunas ocasiones potenciales modelo que presentan puntos de discontinuidad. Tal es el caso de los pozos cuadrados de potencial y de los escalones. Estos modelos puede resolverse fácilmente y a la vez describir las características salientes de problemas reales; tal es el caso de la interacción entre nucleones que es razonablemente representada por un pozo cuadrado.

Consideremos el caso de potenciales como los de la figura:

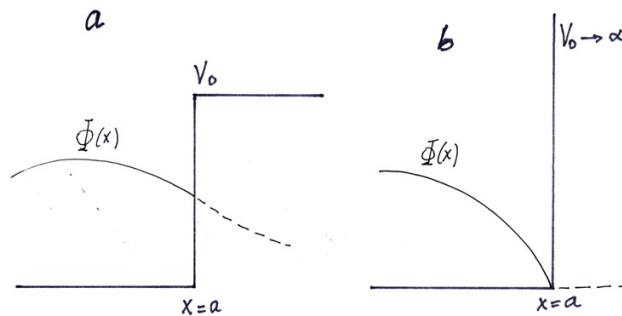


Figura 11:

La función de onda del problema real es continua en $x = a$ así como su primera derivada. Veamos qué ocurre con la función de onda del pozo cuadrado que usaremos como aproximación:

Estudiamos la continuidad de la función de onda en el punto $x = a$ del caso **a** de la figura. La ecuación de Schrödinger estacionaria es:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Phi(x) = E\Phi(x) \quad (88)$$

para $x < a$, y:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_0 \right] \Phi(x) = E\Phi(x) \quad (89)$$

para $x \geq a$. Integramos

$$\int_{a-\delta}^{a+\delta} \frac{d^2}{dx^2} \Phi(x) dx = \frac{d}{dx} \Phi(a+\delta) - \frac{d}{dx} \Phi(a-\delta) \quad (90)$$

que usando las ecuaciones 89,90 es

$$\frac{d}{dx} \Phi(a+\delta) - \frac{d}{dx} \Phi(a-\delta) = \int_a^{a+\delta} V_0 dx = V_0 \delta \quad (91)$$

como podemos hacer $\delta \rightarrow 0$ encontramos que la derivada, y por lo tanto también la función de onda, son continuas en el punto en el que el potencial presenta una discontinuidad finita.

En el caso **b** en que la discontinuidad tiende a infinito ($V_0 \rightarrow \infty$) por empezar la función de onda debe anularse para $x > a$ según vemos de 90 para conservar finito el segundo miembro de la ecuación. Esta función nula también tiene derivada primera nula. Probaremos que para tener una función de onda no nula a la izquierda de la discontinuidad es necesario que la derivada primera sea discontinua en el punto $x = a$:

La ecuación de Schrödinger estacionaria unidimensional es una ecuación de segundo grado, su solución está unívocamente determinada una vez que conocemos el valor de la función y de su primera derivada en un punto x . Si tanto la función como su derivada son nulas en dicho punto, la ecuación diferencial indica que también la derivada segunda y todas las de orden superior serán nulas en ese punto, por lo que la función es idénticamente nula. Ergo: en el punto $x = a$ donde el potencial tiene una discontinuidad infinita la función de onda para $x \leq a$ es:

$$\Phi(x = a) = 0 \quad (92)$$

$$\lim_{x \rightarrow a^-} \frac{d\Phi}{dx} \neq 0 \quad (93)$$

7. Cómo resolver un problema de mecánica cuántica

7.1. Solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

Resolver un problema de mecánica cuántica significa hallar la función de onda que determin los resultados de las observaciones (mediciones) que se puedan realizar sobre el sistema físico.

La función de onda es la solución de la ecuación de Schrödinger. Vamos a considerar el caso de una partícula moviéndose en una dimensión, pero todo valdrá para el caso de tres dimensiones

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) \quad (94)$$

1) **Lo primero que tenemos que averiguar es cuál es la función $V(x)$.**

La solución general de la ecuación de Schrödinger es la combinación de todas las soluciones particulares. Estas se obtienen por el método de la separación de variables:

$$\Psi_n(x, t) = \Phi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} \quad (95)$$

donde la llamada ecuación de Schrödinger estacionaria determina la función de onda espacial $\Phi_n(x)$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \Phi_n(x) = E_n \Phi_n(x) \quad (96)$$

La solución general resulta entonces de la forma:

$$\Psi(x, t) = \sum_n a_n(t) \Phi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} \quad (97)$$

Los coeficientes $a_n(t)$ se determinan a partir de la condición inicial que debe satisfacer la función de onda y que es un dato del problema.

$$\Psi(x, t = 0) = f(x) \quad (98)$$

2) Lo segundo que tenemos que averiguar es cuál es la condición inicial $f(x)$ del problema.

7.2. Solución de la ecuación de Schrödinger estacionaria:

La energía potencial de un sistema físico es una función acotada y continua, pero muchas veces simplificamos su forma y la definimos como una función continua de a tramos, como el caso de un pozo cuadrado o una barrera. Elegimos como ejemplo el siguiente:

Problema:

Un haz de partículas incide desde la izquierda con velocidad v y flujo $J = v$ sobre un escalón invertido:

$$V(x) = 0 \quad (99)$$

para $x < 0$ y

$$V(x) = -V_0 \quad (100)$$

para $x \geq 0$.

Encontrar el flujo transmitido.

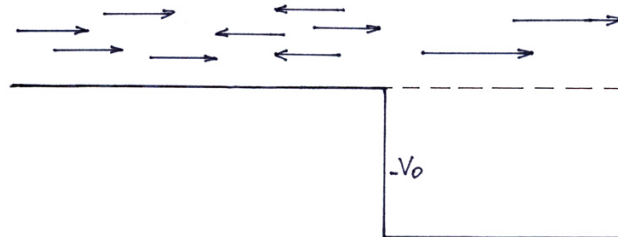


Figura 12:

Solución:

Debemos hallar la solución general de la ecuación para cada valor aceptable del autovalor E_n .

3) **Para situaciones donde hay estados localizados** (para potenciales que tienen uno o más mínimos, pozos de potencial, potencial atractivo, etc.) **valores aceptables de E_n son aquellos que producen una función $\Phi_n(x)$ finita y normalizable:**

$$\int |\Phi_n(x)|^2 dx = 1 \quad (101)$$

Cuando tenemos estados deslocalizados, lo único que pedimos es que la función de onda no tienda a infinito.

Como la ecuación diferencial es de segundo grado la solución general es la combinación lineal de dos soluciones particulares:

$$\Phi_n(x) = A_1 \Phi_n^1(x) + A_2 \Phi_n^2(x) \quad (102)$$

4) **Luego debemos resolver la ecuación diferencial 96.**

En nuestro ejemplo se desdobra en dos ecuaciones:

Para $x < 0$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Phi_n(x) = E_n \Phi_n(x) \quad (103)$$

que se puede escribir

$$\frac{d^2}{dx^2} \Phi_n(x) = -\frac{2mE_n}{\hbar^2} \Phi_n(x) \quad (104)$$

definiendo

$$k^2 = \frac{2mE_n}{\hbar^2} \quad (105)$$

resulta

$$\frac{d^2}{dx^2} \Phi_n(x) = -k^2 \Phi_n(x) \quad (106)$$

y que tiene como soluciones particulares

$$\begin{aligned} \Phi_k^+(x) &= e^{ikx} \\ \Phi_k^-(x) &= e^{-ikx} \end{aligned} \quad (107)$$

entonces la solución es 102 de la forma:

$$\Phi_k(x < 0) = A^+ e^{ikx} + A^- e^{-ikx} \quad (108)$$

Aquí aplicamos la condición inicial, mejor llamada de contorno en este caso: la onda plana incidente desde la izquierda debe representar partículas con velocidad v , entonces

$$k = v \quad (109)$$

y un flujo $J = v$

$$J = |A^+|^2 v = v \quad (110)$$

luego

$$A^+ = 1 \quad (111)$$

Resolvemos ahora la ecuación de Schrödinger estacionaria 96 para $x > 0$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Phi_n(x) - V_0 \Phi_n(x) = E_n \Phi_n(x) \quad (112)$$

definiendo

$$k_0^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E_n + V_0) \quad (113)$$

tiene como soluciones particulares

$$\begin{aligned}\Phi_k^+(x) &= e^{ik_0x} \\ \Phi_k^-(x) &= e^{-ik_0x}\end{aligned}\tag{114}$$

y solución general 102 de la forma:

$$\Phi_k(x \geq 0) = B^+ e^{ik_0x} + B^- e^{-ik_0x}\tag{115}$$

La condición de contorno solamente presenta flujo incidente desde la izquierda, entonces no puede existir la onda plana e^{-ik_0x} que representa un flujo incidente desde la derecha:

$$\Phi_k(x \geq 0) = B^+ e^{ik_0x}\tag{116}$$

Ahora nos resta unir las dos formas de la función de onda en $x = 0$:
Continuidad de la función de onda:

$$1 + A^- = B^+\tag{117}$$

Continuidad de la derivada:

$$ik(1 - A^-) = ik_0 B^+\tag{118}$$

Obtenemos:

$$ik(1 - A^-) = ik_0(1 + A^-)$$

$$A^- = \frac{k - k_0}{k + k_0}\tag{119}$$

y:

$$B^+ = \frac{2k}{k + k_0}\tag{120}$$

La respuesta al problema planteado resulta ser:
Flujo transmitido a través de la barrera inversa:

$$J_T = |B^+|^2 = \frac{4k^2}{(k + k_0)^2}\tag{121}$$

Dado que $k_0 > k$ el flujo transmitido es inferior al incidente, en oposición a lo que obtendríamos con la Mecánica Newtoniana.

8. Ecuación de Schrodinger en tres dimensiones

Vamos a considerar el problema de una partícula en un campo central de fuerzas, en particular un campo gravitatorio o electrostático de la forma $-\alpha/r$.

Lo analizamos primero en el marco de la mecánica clásica: la fuerza es derivable de un potencial $V(x)$ que depende sólo de la posición, luego se conserva la energía total de la partícula. Además, el torque de esta fuerza respecto del origen es nulo por lo que se conserva el vector impulso angular (en módulo y dirección). La energía y las tres componentes del impulso angular son las integrales del movimiento de este sistema, sus valores no cambian en el transcurso de la evolución temporal.

¿Cómo se traduce al ámbito de la mecánica cuántica este concepto de integral del movimiento?. Cuando el sistema está descrito por una autofunción del Hamiltoniano

$$\widehat{H}(\widehat{p}, r) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 + V(r) \quad (122)$$

$$\widehat{H}(\widehat{p}, r)\varphi_E(\vec{r}) = E\varphi_E(\vec{r}) \quad (123)$$

hay certeza que al medir la energía obtendremos el autovalor E cualquiera sea el tiempo en que se realiza la medición. Es esta una situación análoga al de una integral del movimiento en mecánica clásica.

¿Qué condiciones deben satisfacer otras magnitudes observables para tener valores fijos independientes del tiempo, junto con la energía? La respuesta es que todas ellas deben compartir la base de autofunciones, porque dado un observable A cuyo operador cuántico es \widehat{A} , entonces si:

$$\widehat{H}\varphi_{Ea}(\vec{r}) = E\varphi_{Ea}(\vec{r}) \quad (124)$$

y:

$$\widehat{A}\varphi_{Ea}(\vec{r}) = a\varphi_{Ea}(\vec{r}) \quad (125)$$

al medir A obtendremos siempre el autovalor a .

8.1. Autofunciones comunes de operadores conmutantes

Probamos ahora que dos operadores tienen autofunciones comunes cuando se puede invertir el orden de sus acciones sobre una función de onda cualquiera, es decir cuando:

$$\widehat{A}\widehat{B}\Psi = \widehat{B}\widehat{A}\Psi$$

que se implica

$$\widehat{A}\widehat{B} - \widehat{B}\widehat{A} \equiv [\widehat{A}, \widehat{B}] = 0 \quad (126)$$

donde $[\widehat{A}, \widehat{B}]$ se denomina el conmutador de \widehat{A} y \widehat{B} .

Probamos ahora que dos operadores conmutantes tienen autofunciones comunes, con lo que la demostración se extiende trivialmente a un número arbitrario de ellos. Dado:

$$\widehat{A}f(x) = af(x) \quad (127)$$

y

$$[\widehat{A}, \widehat{B}] = 0 \quad (128)$$

entonces:

$$\widehat{A}.\widehat{B}f(x) = \widehat{B}.\widehat{A}f(x) = \widehat{B}af(x) = a\widehat{B}f(x) \quad (129)$$

de forma que $\widehat{B}f(x)$ es también una autofunción de \widehat{A} con autovalor a . Hay dos posibilidades:

a) que haya una sola autofunción correspondiente al autovalor a (se dice entonces que el autovalor a es no degenerado), entonces $\widehat{B}f(x)$ difiere de $f(x)$ a lo sumo en un factor constante:

$$\widehat{B}f(x) = bf(x) \quad (130)$$

pero esto significa que

$f(x)$ es autofunción de \widehat{B} , lo que prueba nuestra tesis.

b) si el autovalor es degenerado hay más de una autofunción que satisface (127); consideremos el caso de dos autofunciones degeneradas:

$$\widehat{A}f_1(x) = af_1(x) \quad (131)$$

$$\widehat{A}f_2(x) = af_2(x) \quad (132)$$

De hecho, cualquier combinación de ellas es también una autofunción:

$$\widehat{A}\{d_1f_1(x) + d_2f_2(x)\} = a\{d_1f_1(x) + d_2f_2(x)\} \quad (133)$$

Dado que \widehat{B} conmuta con \widehat{A} (129) muestra que $\widehat{B}f_{1,2}(x)$ es una autofunción de \widehat{A} , por lo que:

$$\widehat{B}f_1(x) = c_{11}f_1(x) + c_{12}f_2(x) \quad (134)$$

$$\widehat{B}f_2(x) = c_{21}f_1(x) + c_{22}f_2(x) \quad (135)$$

Estas ecuaciones pueden ser representadas en forma matricial::

$$\widehat{B} \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \end{bmatrix} \quad (136)$$

o de forma abreviada:

$$\widehat{B}\vec{f} = \overline{C}\vec{f} \quad (137)$$

El operador \widehat{B} actúa sobre las coordenadas de las funciones $f_{1,2}$, por lo que conmuta con una matriz de números constantes. Usamos esta propiedad para multiplicar (137) por la izquierda con una matriz arbitraria \overline{M} y obtener:

$$\widehat{B}\overline{M}\vec{f} = \overline{M}\overline{C}\overline{M}^{-1}.\overline{M}\vec{f} \quad (138)$$

Dado que \overline{M} es arbitraria, la elegimos de modo que diagonalice la matriz \overline{C}

$$\overline{M}\overline{C} = d\overline{M} \quad (139)$$

produciendo:

$$\widehat{B}\overline{M}\vec{f} = d.\overline{M}\vec{f} \quad (140)$$

Hay dos matrices $\overline{M}_{1,2}$ con dos autovalores $d_{1,2}$ que diagonalizan \overline{C} (hay n en un espacio de n dimensiones), de manera que obtenemos combinaciones $\overline{M}\vec{f}$ que son autofunciones de \widehat{A} (133) y también de \widehat{B} (140). Esto completa la demostración.

9. El operador impulso angular

El impulso angular clásico, función de los vectores posición e impulso lineal

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (141)$$

con componentes:

$$L_x = y.p_z - z.p_y$$

$$L_y = z.p_x - x.p_z$$

$$L_z = x.p_y - y.p_x \quad (142)$$

se escribe como operador diferencial en el marco cuántico a través de los operadores p_x, p_y, p_z :

$$p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \dots$$

Las relaciones de conmutación entre las componentes del impulso angular son:

$$\begin{aligned} [\widehat{L}_x, \widehat{L}_y] &= \widehat{L}_x \widehat{L}_y - \widehat{L}_y \widehat{L}_x \\ &= -\hbar^2 (y \cdot p_x - x \cdot p_y) \\ &= i\hbar \widehat{L}_z \end{aligned} \quad (143)$$

y

$$[\widehat{L}_y, \widehat{L}_z] = i\hbar \quad (144)$$

$$[\widehat{L}_z, \widehat{L}_x] = i\hbar \quad (145)$$

Además, el módulo cuadrado \widehat{L}^2 conmuta con todas sus componentes:

$$[\widehat{L}^2, \widehat{L}_i] = 0 \quad (146)$$

Es conveniente expresar el operador impulso angular en coordenadas esféricas, que es el sistema natural para fuerzas centrales:

$$\begin{aligned} \widehat{L}_x &= y \cdot \widehat{p}_z - z \cdot \widehat{p}_y \\ &= i\hbar \left[\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \end{aligned} \quad (147)$$

$$\begin{aligned} \widehat{L}_y &= z \cdot \widehat{p}_x - x \cdot \widehat{p}_z \\ &= i\hbar \left[-\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \end{aligned} \quad (148)$$

$$\begin{aligned} \widehat{L}_z &= x \cdot \widehat{p}_y - y \cdot \widehat{p}_x \\ &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{aligned} \quad (149)$$

$$\widehat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad (150)$$

El Hamiltoniano para una partícula de masa μ moviéndose en un campo central es:

$$\widehat{H}(\vec{r}, \vec{p}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 + V(r) \quad (151)$$

La energía cinética representada por el laplaciano puede expresarse en coordenadas esféricas:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\hbar^2}{\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \widehat{L}^2 \quad (152)$$

Encontramos entonces que \widehat{H} , \widehat{L}^2 y una de las componentes \widehat{L}_i conmutan entre ellos. Estos operadores mutuamente conmutantes poseen una base común de autofunciones.

Las autofunciones de \widehat{L}^2 :

$$\widehat{L}^2 Y_\lambda(\theta, \varphi) = \lambda Y_\lambda(\theta, \varphi) \quad (153)$$

son los armónicos esféricos:

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = N \cdot P_l^m(\theta) \cdot e^{im\varphi} \quad (154)$$

donde N es un factor de normalización, y P_l^m las funciones asociadas de Legendre:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{-m^2}{\sin^2 \theta} + \frac{\lambda}{\hbar^2} \right) P_l^m(\theta) = 0 \quad (155)$$

Para tener una función continua en la coordenada φ definida en el rango $0 \leq \varphi \leq 2\pi$:

$$e^{im\varphi} |_{\varphi=0} = e^{im\varphi} |_{\varphi=2\pi}$$

debemos restringir m a que sea un número entero. Además, para tener funciones $P_l^m(\theta)$ finitas en el intervalo $0 \leq \theta \leq \pi$, los valores permitidos para λ deben restringirse a:

$$\lambda = \hbar^2 \ell(\ell + 1) \quad (156)$$

donde ℓ es denominado número cuántico orbital y puede valer 0,1,2,.. y los de m , número cuántico magnético, quedan además limitados a:

$$-\ell \leq m \leq \ell \quad (157)$$

La condición básica impuesta por el formalismo cuántico de que la función de onda debe ser finita y continua restringe los valores permitidos de las magnitudes observables del sistema. En ese sentido acabamos de encontrar que el módulo al cuadrado del impulso angular debe presentar solamente valores discretos $\hbar^2 \ell(\ell + 1)$ con $\ell = 0, 1, 2, \dots$, y cualquiera de sus proyecciones debe ser $\hbar m$ con $-\ell < m < \ell$.

Los armónicos esféricos son una base completa en el espacio de las coordenadas angulares θ, φ . En la siguiente figura presentamos la dependencia angular de autofunciones del átomo de hidrógeno para $\ell = 0, 1, 2, m = 0$.

10. El átomo de hidrógeno

Vamos a resolver la ecuación de ondas de una partícula de masa μ moviéndose en un campo central de fuerzas. Los estados estacionarios, que tienen una energía bien definida, son las soluciones de la ecuación de Schrödinger estacionaria

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{Ze^2}{r} \right) \varphi_\varepsilon(\vec{r}) = \varepsilon \varphi_\varepsilon(\vec{r}) \quad (158)$$

que expresada en coordenadas esféricas es:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\hbar^2}{\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \widehat{L}^2(\theta, \varphi) - \frac{Ze^2}{r} - \varepsilon \right) \varphi_\varepsilon(\vec{r}) = 0 \quad (159)$$

Dado que $\widehat{H}, \widehat{L}^2$ y \widehat{L}_z conmutan entre sí, los $\varphi_\varepsilon(\vec{r})$ son autofunciones simultáneas de estos tres operadores, por lo que la dependencia angular estará dada por un armónico esférico:

$$\varphi_\varepsilon(\vec{r}) = R_{\varepsilon\ell}(r) Y_\ell^m(\theta, \varphi) \quad (160)$$

donde:

$$\widehat{L}^2(\theta, \varphi) Y_\ell^m(\theta, \varphi) = \hbar^2 \ell(\ell + 1) Y_\ell^m(\theta, \varphi) \quad (161)$$

en tanto que la función radial es solución de:

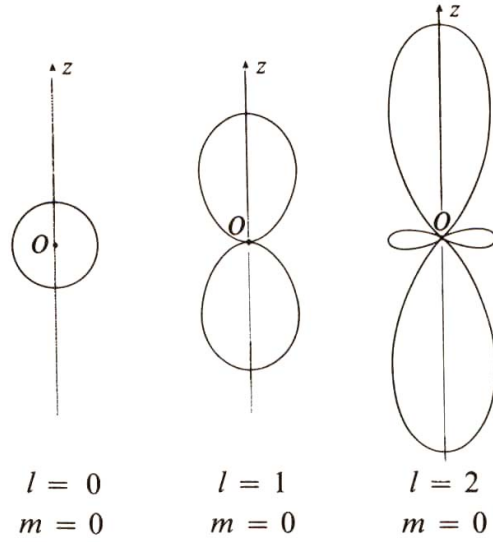


Figura 13: Dependencia angular de las autofunciones del átomo de hidrógeno.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\hbar^2}{\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - \frac{Ze^2}{r} - \varepsilon\right) R_{\ell\ell}(r) = 0 \quad (162)$$

Puede mostrarse que (ver p.ej. A.Galindo y P.Pascual, Mecánica Cuántica, Eudema Universidad, Madrid, 1989; L.Schiff, Quantum Mechanics, 3rd. Edition, McGraw Hill, 1968, página 91) que a los efectos de tener soluciones $R_{\ell\ell}$ finitas y normalizables los autovalores ε solamente admiten los valores

$$\varepsilon_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 (n_r + \ell + 1)^2} \quad (163)$$

donde $n_r \geq 0$ y entero es el llamado número cuántico radial.

Vemos que el autovalor ε no depende del número cuántico m , de modo que cada nivel de energía definido por los números cuánticos radial y angular n_r, ℓ es $(2\ell + 1)$ veces degenerado. Además, dado que la energía depende solamente de la suma $n_r + \ell + 1 = n$, todas las combinaciones de estados con $n_r + \ell$ que producen el mismo valor de n tienen la misma energía:

$$\varepsilon_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2}$$

siendo su degeneración:

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \quad (164)$$

Las autofunciones del átomo de hidrógeno para valores del número cuántico principal $n = 1, 2$ son:

$$\varphi_{n=1, \ell=0, m=0}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \quad (165)$$

$$\varphi_{n=2, \ell=0, m=0}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0} \quad (166)$$

$$\varphi_{n=2,\ell=1,m=-1}(\vec{r}) = -\frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{-i\varphi} \quad (167)$$

$$\varphi_{n=2,\ell=1,m=0}(\vec{r}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos \theta \quad (168)$$

$$\varphi_{n=2,\ell=1,m=1}(\vec{r}) = \frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{i\varphi} \quad (169)$$

Cuando introduzcamos el grado interno de libertad del electrón llamado espín, que posee dos estados distinguibles y con la misma energía en un campo electrostático, la degeneración se incrementará en un factor 2.

Un esquema de las energías, impulsos angulares y degeneración de los niveles del átomo de hidrógeno se presenta en la figura 14. Allí introducimos la notación espectroscópica para designar los niveles originada en la clasificación de las líneas de emisión y absorción: s (sharp) para estados $\ell = 0$, p (principal) para $\ell = 1$, d(difusa) para $\ell = 2$, f para $\ell = 3$, etc...

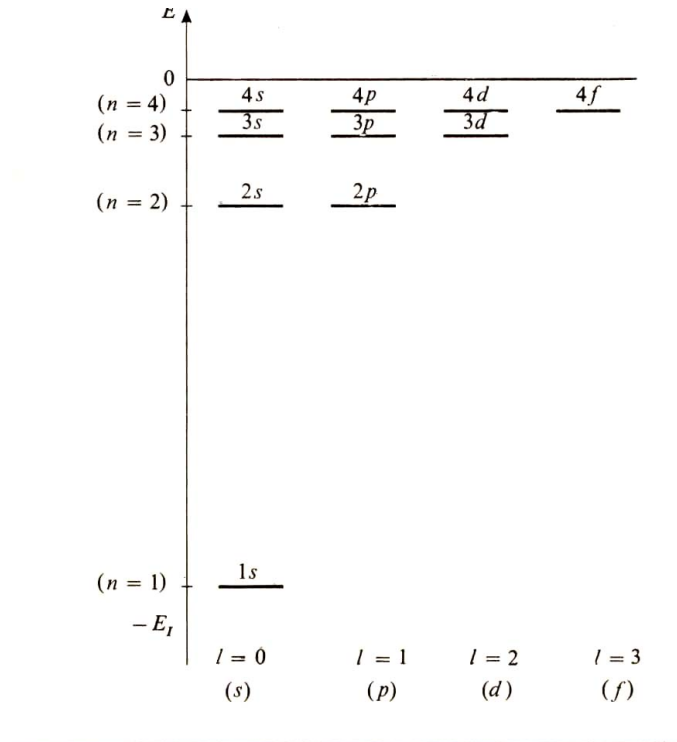


Figura 14: Niveles de energía y valores del impulso angular para el átomo de hidrógeno

11. Integrales del movimiento para sistemas de varias partículas

Para un sistema de varias partículas deberemos definir magnitudes observables colectivas, tales como la energía, el impulso lineal y angular, que son la suma de los valores de dichos observables correspondientes a cada partícula. De hecho, para partículas idénticas las magnitudes físicas colectivas son las únicas variables dinámicas que pueden definirse sin ambigüedades: como las partículas son indistinguibles aún una magnitud ligada a una única partícula, cuando medida, representa el promedio de dicha magnitud sobre todos los individuos del sistema.

Consideramos el caso de un átomo multielectrónico, donde el campo externo es central y la interacción entre partículas depende solamente de su distancia mutua relativa.

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (170)$$

El impulso angular de cada una de las partículas no conmuta con el Hamiltoniano: el único término no trivial es el conmutador con el potencial entre partículas $f(r_{ij}) = \frac{1}{r_{ij}}$:

$$\begin{aligned} [\widehat{L}_i, f(r_{ij})] &= \widehat{L}_i f(r_{ij}) - f(r_{ij}) \widehat{L}_i \\ &= -i\hbar \vec{r}_i \times \vec{\nabla}_{r_i} f(r_{ij}) \end{aligned} \quad (171)$$

Para el caso de dos partículas:

$$\begin{aligned} \widehat{L}_1 f(r_{12}) &= -i\hbar \vec{r}_1 \times \vec{\nabla}_{r_1} f(r_{12}) \\ &= -i\hbar f'(r_{12}) \vec{r}_1 \times \vec{r}_{12}/r_{12} \end{aligned} \quad (172)$$

y

$$\begin{aligned} \widehat{L}_2 f(r_{12}) &= -i\hbar \vec{r}_2 \times \vec{\nabla}_{r_2} f(r_{12}) \\ &= -i\hbar f'(r_{12}) \vec{r}_2 \times \vec{r}_{21}/r_{21} \end{aligned} \quad (173)$$

pero es fácil encontrar que el impulso angular total para un sistema de dos partículas:

$$\widehat{L} = \widehat{L}_1 + \widehat{L}_2 \quad (174)$$

conmuta con el Hamiltoniano: dado que $\vec{r}_{21} = -\vec{r}_{12}$ obtenemos:

$$(\widehat{L}_1 + \widehat{L}_2) f(r_{12}) = 0$$

entonces:

$$\begin{aligned} [\widehat{L}, f(r_{12})] &= \widehat{L} f(r_{12}) - f(r_{12}) \widehat{L} \\ &= (\widehat{L} f(r_{12})) = 0 \end{aligned} \quad (175)$$

Este resultado puede ser generalizado para cualquier número de partículas:

$$[\widehat{L}, \widehat{H}] = [\widehat{L}, \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}] = 0 \quad (176)$$

El operador \widehat{L} tiene las mismas reglas de conmutación entre sus componentes que para el caso de una partícula:

$$[\widehat{L}_x, \widehat{L}_y] = i\hbar \widehat{L}_z$$

$$[\widehat{L}_y, \widehat{L}_z] = i\hbar \widehat{L}_x$$

$$[\widehat{L}_z, \widehat{L}_x] = i\hbar \widehat{L}_y$$

Además:

$$[\widehat{L}^2, \widehat{L}_i^2] = \left[\sum_i \widehat{L}_i^2 + \sum_{i,j} \widehat{L}_i \widehat{L}_j, \widehat{L}_i^2 \right]$$

y dado que \widehat{L}_i conmuta consigo mismo, con cualquiera de sus componentes y con \widehat{L}_j para $j \neq i$:

$$[\widehat{L}^2, \widehat{L}_i^2] = 0 \quad (177)$$

pero no conmuta con \widehat{L}_{iz} porque \widehat{L}^2 tiene los términos $\widehat{L}_i \widehat{L}_j = \widehat{L}_{ix} \widehat{L}_{jx} + \widehat{L}_{iy} \widehat{L}_{jy} + \widehat{L}_{iz} \widehat{L}_{jz}$, y $[\widehat{L}_{iz}, \widehat{L}_{ix}] \neq 0$.

Concluimos que **el conjunto de operadores del impulso angular de un sistema de partículas que conmutan entre sí está formado por $\widehat{L}^2, \widehat{L}_i^2, \widehat{L}_z$ ($i = 1, 2, \dots, n$).**

11.1. Acoplamiento de impulsos angulares

El impulso angular es una magnitud vectorial, por lo que en un sistema de varios cuerpos descriptos por la mecánica clásica el impulso angular total será la suma vectorial de los impulsos angulares de cada uno de ellos:

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{L}_i$$

Para el caso de dos cuerpos o partículas, la magnitud L resultante dependerá del ángulo relativo entre \vec{L}_1 y \vec{L}_2 , estando los valores posibles del impulso angular resultante comprendidos entre $L_1 + L_2$ y $|L_1 - L_2|$:

$$L_1 + L_2 \geq L \geq |L_1 - L_2|$$

Podemos adelantar que en la descripción cuántica esta relación sigue siendo válida para los autovalores del impulso angular total comparados con los de cada partícula por separado.

Estudiaremos ahora en detalle la forma de las autofunciones simultáneas $\psi_{\{\alpha\}}(\theta_1, \theta_2, \varphi_1, \varphi_2)$ de $\widehat{L}^2, \widehat{L}_1^2, \widehat{L}_2^2, \widehat{L}_z$ y sus autovalores para el caso de un sistema de dos partículas:

Consideramos el subconjunto de estados del par con autovalores $\hbar^2 l_1(l_1 + 1)$ para \widehat{L}_1^2 , y $\hbar^2 l_2(l_2 + 1)$ para \widehat{L}_2^2 . Este subconjunto comprende los $(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)$ productos

$$Y_{l_1}^{m_1}(\theta_1, \varphi_1) \times Y_{l_2}^{m_2}(\theta_2, \varphi_2) \quad (178)$$

$\{-l_1 \leq m_1 \leq l_1, -l_2 \leq m_2 \leq l_2\}$. Entonces, **los estados que son además autofunciones de $\widehat{L}^2, \widehat{L}_z$ deben ser combinaciones lineales de estos productos.**

Por su parte, el operador $\widehat{L}_z = -i\hbar(\frac{\partial}{\partial \varphi_1} + \frac{\partial}{\partial \varphi_2})$ tiene como autofunciones a cada uno de los productos por separado:

$$[\widehat{L}_z - \hbar(m_1 + m_2)]Y_{l_1}^{m_1}(\theta_1, \varphi_1) \times Y_{l_2}^{m_2}(\theta_2, \varphi_2) = 0 \quad (179)$$

Dado que hay un solo producto en el subconjunto 178 con autovalor $\hbar(l_1 + l_2)$:

$$Y_{l_1}^{l_1}(\theta_1, \varphi_1) \times Y_{l_2}^{l_2}(\theta_2, \varphi_2)$$

este producto es necesariamente una autofunción de \widehat{L}^2 . Su número cuántico orbital l es:

$$\begin{aligned} & \widehat{L}^2 Y_{l_1}^{l_1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l_2}^{l_2}(\theta_2, \varphi_2) \\ &= \left\{ \widehat{L}_1^2 + \widehat{L}_2^2 \right\} Y_{l_1}^{l_1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l_2}^{l_2}(\theta_2, \varphi_2) \\ &= \hbar^2 [l_1(l_1 + 1) + l_2(l_2 + 1)] Y_{l_1}^{l_1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l_2}^{l_2}(\theta_2, \varphi_2) \end{aligned}$$

entonces:

$$l = l_1 + l_2 \quad (180)$$

Este además es el máximo valor de l presente en el subespacio. Encontramos así que acoplando dos impulsos angulares $\widehat{L}_1 + \widehat{L}_2 = \widehat{L}$, el máximo valor del número cuántico orbital para \widehat{L}^2 es $l = l_1 + l_2$.

En el subconjunto 178 hay dos productos con autovalor $\hbar(l_1 + l_2 - 1)$ de $\widehat{L}_z : Y_{l_1}^{l_1}(\theta_1, \varphi_1)Y_{l_2}^{l_2-1}(\theta_2, \varphi_2)$ y $Y_{l_1}^{l_1-1}(\theta_1, \varphi_1)Y_{l_2}^{l_2}(\theta_2, \varphi_2)$. Una dada combinación de ellos representará al estado con $l = l_1 + l_2$ y $m = l_1 + l_2 - 1$. Existe otra combinación independiente que tiene el mismo valor de m cuya única opción es la de ser una autofunción de \widehat{L}^2 con $l = l_1 + l_2 - 1$.

Continuando la línea de razonamiento, encontramos tres productos con $m = l_1 + l_2 - 2$, y así sucesivamente hasta que alcanzamos el valor $m = |l_1 - l_2| = l_1 - l_2$ si suponemos $l_1 > l_2$. En este punto encontramos $2l_2 + 1$ productos :

$$\begin{aligned} & Y_{l_1}^{l_1}(\theta_1, \varphi_1)Y_{l_2}^{-l_2}(\theta_2, \varphi_2), Y_{l_1}^{l_1-1}(\theta_1, \varphi_1)Y_{l_2}^{-l_2+1}(\theta_2, \varphi_2) \\ & \dots Y_{l_1}^{l_1-l_2}(\theta_1, \varphi_1)Y_{l_2}^{l_2}(\theta_2, \varphi_2) \end{aligned}$$

que permite determinar las autofunciones con $l = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, l_1 - l_2$. El siguiente grupo de autofunciones de \widehat{L}_z tiene $m = l_1 - l_2 - 1$, y comprende también $2l_2 + 1$ productos:

$$\begin{aligned} & Y_{l_1}^{l_1-1}(\theta_1, \varphi_1)Y_{l_2}^{-l_2}(\theta_2, \varphi_2), Y_{l_1}^{l_1-2}(\theta_1, \varphi_1)Y_{l_2}^{-l_2+1}(\theta_2, \varphi_2) \\ & \dots Y_{l_1}^{l_1-l_2-1}(\theta_1, \varphi_1)Y_{l_2}^{l_2}(\theta_2, \varphi_2) \end{aligned}$$

Por lo tanto, ellos son suficientes sólo para producir las autofunciones con l tal que $l_1 + l_2 \geq l \geq l_1 - l_2$. Ver la figura 15 para una representación del análisis precedente.

Vemos que el número de autofunciones encontrado de $\widehat{L}^2, \widehat{L}_1^2, \widehat{L}_2^2, \widehat{L}_z$ es

$$\sum_{l_1-l_2}^{l_1+l_2} (2l+1) = (2l_1+1)(2l_2+1)$$

que coincide con el número original de estados, indicando que ninguno de éstos fue dejado de lado en la construcción de las autofunciones simultáneas de $\widehat{L}^2, \widehat{L}_1^2, \widehat{L}_2^2, \widehat{L}_z$

La conclusión de esta sección es que **para dos partículas en autoestados de sus impulsos angulares individuales $\widehat{L}_1^2, \widehat{L}_2^2$ con números cuánticos orbitales l_1, l_2 , los autovalores del impulso angular total \widehat{L} están comprendidos en el rango**

$$|l_1 - l_2| \leq l \leq l_1 + l_2 \quad (181)$$

del número cuántico orbital l . Este resultado coincide con el obtenido en mecánica clásica, salvo que en el caso cuántico los valores permitidos de la magnitud del impulso angular están discretizados: $l = 0, 1, 2, \dots$

Los estados estacionarios para un sistema de partículas independientes (sin interacciones mutuas) moviéndose en un campo externo central son autoestados del módulo cuadrado de cada impulso angular individual \widehat{L}_i^2 , del cuadrado del impulso angular \widehat{L}^2 , de una proyección \widehat{L}_z y de la energía. Para el caso de dos partículas los autovalores son: $\hbar^2 l_1(l_1 + 1), \hbar^2 l_2(l_2 + 1)$ para $\widehat{L}_1^2, \widehat{L}_2^2$ donde l_1, l_2 pueden tener cualquier valor $0, 1, 2, \dots$; los autovalores de \widehat{L}^2 son $\hbar^2 l(l + 1)$ con $|l_1 - l_2| \leq l \leq l_1 + l_2$, y los de \widehat{L}_z son $\hbar m$ con $|m| \leq l$. Los autovalores E de la energía dependen de la forma del potencial externo y de l pero no de m . Estas conclusiones pueden generalizarse a sistemas de más de dos partículas independientes, el acoplamiento de los impulsos angulares se efectúa acoplando primero dos de ellos: $\widehat{L}_1 + \widehat{L}_2 = \widehat{L}_{12}$, luego el de una tercera partícula con la resultante del primer par: $\widehat{L}_3 + \widehat{L}_{12} = \widehat{L}_{123}$ y así sucesivamente. Puede probarse que el conjunto de autofunciones no depende del orden elegido para realizar el acoplamiento.

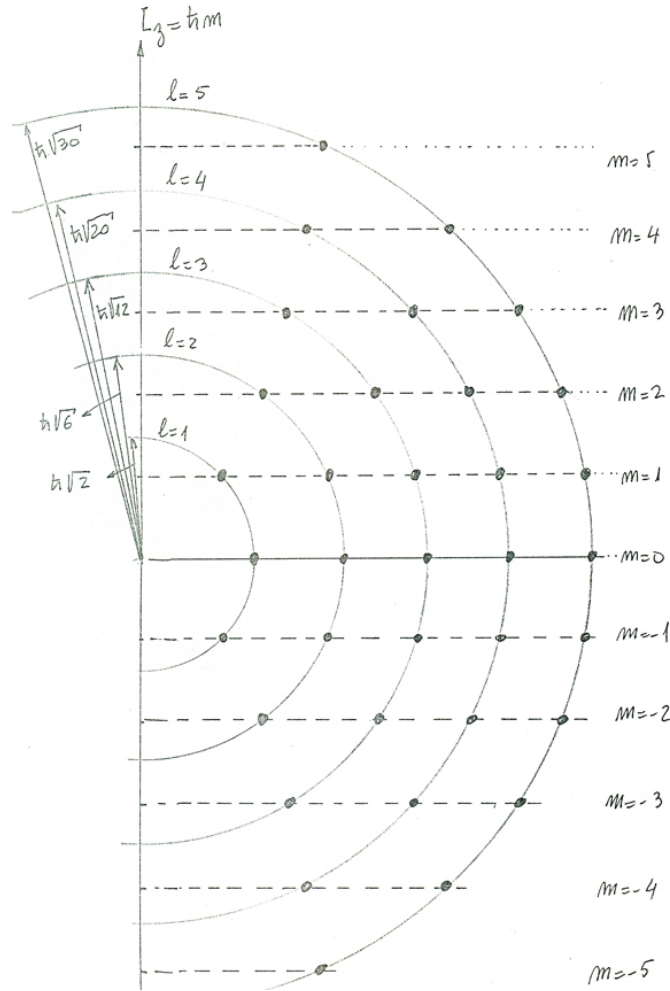


Figura 15: Acoplamiento de impulsos angulares con $l_1 = 3, l_2 = 2$

En la vida real las partículas (electrones, protones, etc.) interactúan entre sí. Entonces las autofunciones de la energía lo serán también de \widehat{L}^2 y \widehat{L}_z pero no de $\widehat{L}_1^2, \widehat{L}_2^2$ porque según vimos en 172, 173 no conmutan con el Hamiltoniano. Pero es muy habitual y razonablemente justificado suponer que los electrones de un átomo se mueven como partículas independientes en un campo promedio común generado por el resto de los electrones y el núcleo, como veremos más adelante.

12. Impulso angular intrínseco (Espín)

Hasta ahora hemos supuesto que las partículas tienen solamente grados de libertad externos \vec{r} asociados con su posición en el espacio. Pero para explicar espectros atómicos ha sido necesario asignar un momento magnético interno al electrón. En realidad todas las partículas presentan esta estructura interna que se manifiesta en un momento magnético $\vec{\mu}$, de modo que los niveles de energía de sistemas ligados de partículas como átomos y núcleos se desdoblan en presencia de un campo magnético externo \vec{B} , debido a la interacción $\vec{B} \cdot \vec{\mu}$.

La descripción clásica de un momento magnético es la de una espira de corriente eléctrica; para partículas materiales la espira de cargas en movimiento conlleva un movimiento de masa que produce un impulso angular. Hay una conexión lineal entre $\vec{\mu}$ and \vec{L} a través de un factor g llamado radio giromagnético. En un átomo habrá momentos magnéticos provenientes del movimiento orbital de los electrones:

$$\vec{\mu}_o = g_o \vec{l} \quad (182)$$

y el momento magnético intrínseco ligado a un impulso angular intrínseco \vec{s} (el espín):

$$\vec{\mu}_i = g_i \vec{s} \quad (183)$$

Los radios giromagnéticos se determinan de los resultados experimentales o pueden ser deducidos a partir de un tratamiento relativista de la mecánica cuántica, donde el espín aparece como una propiedad necesaria que emerge de la invariancia de las leyes de la física en el marco de los principios de la relatividad especial. Sus valores son: $g_o = e/2mc$, y $g_i = 2,00232 \times e/2mc$, donde c es la velocidad de la luz.

La función de onda de una partícula con estados internos será un conjunto ordenado de funciones de la posición \vec{r} y el tiempo t :

$$\varphi_1(\vec{r}, t), \varphi_2(\vec{r}, t), \dots, \varphi_n(\vec{r}, t) \quad (184)$$

donde $|\varphi_i(\vec{r}, t)|^2$ da la probabilidad de hallar la partícula en \vec{r} al tiempo t y en el estado interno i . Este conjunto puede ser compactado en una función $\varphi(\vec{r}, \sigma, t)$ donde σ adopta los valores discretos $1, 2, \dots, n$.

Aparte del momento magnético no hay otras manifestaciones de una estructura interna en las partículas, de modo que no hay razones para construir un modelo del electrón con una distribución extendida de carga y masa. El impulso angular intrínseco es el único observable, a través del momento magnético, de la estructura interna de la partícula.

Electrones, protones y neutrones tienen dos estados internos de espín que corresponden a dos posibles proyecciones del impulso angular intrínseco. Dado que hay sólo dos proyecciones y para el número cuántico orbital ℓ hay $2\ell + 1$, esto indica que $\ell = \frac{1}{2}$ para el espín. Las dos proyecciones $\pm \frac{\hbar}{2}$ aparecen cuando se mide el momento magnético de estas partículas. El hecho de que el número cuántico magnético tenga valor semi entero es una indicación de que este impulso angular no proviene de una rotación espacial de masa.

El estado cuántico de un electrón se describe mediante la función de onda de dos términos:

$$\varphi_1(\vec{r}, t), \varphi_2(\vec{r}, t) \quad (185)$$

Es conveniente definir un espacio vectorial de dos dimensiones que describen el estado interno

$$\begin{pmatrix} \varphi_1(\vec{r}, t) \\ \varphi_2(\vec{r}, t) \end{pmatrix} \quad (186)$$

Los autoestados de proyecciones $\pm \frac{\hbar}{2}$ son:

$$\alpha^+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \alpha^- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (187)$$

cada uno puede ser multiplicado por una función general de \vec{r}, t que describe la parte espacial del estado cuántico de la partícula.

Los operadores en el espacio interno serán matrices de 2×2 . La proyección del espín en una dirección z se expresa como $\widehat{\sigma}_z = \frac{\hbar}{2} \widehat{S}_z$, donde \widehat{S}_z queda definido por:

$$\begin{aligned} \widehat{S}_z \alpha^+ &= \alpha^+ \\ \widehat{S}_z \alpha^- &= -\alpha^- \end{aligned} \quad (188)$$

que determina la matriz

$$\widehat{S}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (189)$$

El resto de las componentes del operador $\widehat{\vec{\sigma}}$ se determinan considerando que si el espín es un impulso angular, debe obedecer las mismas reglas de conmutación que el operador impulso angular orbital, ecuaciones 143-146:

$$\begin{aligned}
[\widehat{S}^2, \widehat{S}_i] &= 0 \\
[\widehat{S}_x, \widehat{S}_y] &= 2i\widehat{S}_z \\
[\widehat{S}_y, \widehat{S}_z] &= 2i\widehat{S}_x \\
[\widehat{S}_z, \widehat{S}_x] &= 2i\widehat{S}_y
\end{aligned} \tag{190}$$

las que determinan el resto de las matrices

$$\begin{aligned}
\widehat{S}^2 &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \\
\widehat{S}_x &= \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \\
\widehat{S}_y &= \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{191}$$

Un estado general del espín de un electrón será $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ donde $|a|^2 + |b|^2 = 1$, siendo $|a|^2$ ($|b|^2$) la probabilidad de medir el espín hacia arriba (abajo).

12.1. Sistemas de partículas idénticas

La ecuación de Schrödinger para un sistema de partículas idénticas tiene la forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_{r_i}^2 + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = 0 \tag{192}$$

Consideremos el caso más simple de dos partículas idénticas, dos electrones. La función de onda tiene como variables independientes los grados de libertad de ambas partículas: la posición y la coordenada interna: (\vec{r}_1, σ_1) , (\vec{r}_2, σ_2) . El módulo cuadrado de la función de onda $\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2)$ determina la probabilidad de encontrar la partícula 1 en (\vec{r}_1, σ_1) y la 2 en (\vec{r}_2, σ_2) :

$$|\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2)|^2$$

Dado que las partículas son idénticas, esta probabilidad no puede depender de que sea la partícula 1 la que está en (\vec{r}_1, σ_1) y la 2 en (\vec{r}_2, σ_2) o al revés: la 1 en (\vec{r}_2, σ_2) y la 2 en (\vec{r}_1, σ_1) :

$$|\Psi(\vec{r}_2, \sigma_2; \vec{r}_1, \sigma_1)|^2 = |\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2)|^2$$

Entonces ante el intercambio de coordenadas la función de onda solamente puede diferir en un signo:

$$\Psi(\vec{r}_2, \sigma_2; \vec{r}_1, \sigma_1) = \pm \Psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2)$$

Observaciones de sistemas de partículas idénticas muestran que algunas de ellas se describen por funciones de onda simétricas ante el intercambio de coordenadas

$$\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2) = \Psi(\vec{r}_2, \sigma_2; \vec{r}_1, \sigma_1) \tag{193}$$

estas partículas son llamadas **bosones**, y corresponde a partículas con valores enteros o nulos del espín. Las partículas que son descritas por una función antisimétrica

$$\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2) = -\Psi(\vec{r}_2, \sigma_2; \vec{r}_1, \sigma_1) \tag{194}$$

son llamadas **fermiones** y corresponden a partículas con espín semientero.

En el caso general de N partículas idénticas, la función de onda tiene la propiedad de simetría o antisimetría ante el intercambio de las coordenadas de cualquier par de partículas.

12.2. Aproximación de partícula independiente para átomos

Escribamos la ecuación de Schrödinger estacionaria para el caso de un átomo con Z electrones:

$$\begin{aligned} & \left[- \sum_{i=1}^Z \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 + \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2, \dots, \vec{r}_Z\sigma_Z) \\ & = E\psi(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2, \dots, \vec{r}_Z\sigma_Z) \end{aligned} \quad (195)$$

El término de repulsión mutua entre los electrones hace muy difícil resolver esta ecuación. La aproximación de partícula independiente reemplaza las interacciones de un electrón con el resto por un potencial $v(r)$ generado por la carga promedio de los otros $Z-1$ electrones. Esta aproximación está especialmente justificada para números atómicos Z grandes, donde el promedio sobre las posiciones de los $Z-1$ electrones depende débilmente del electrón i elegido y entonces podemos suponer que $v(r)$ es el mismo para todos los electrones. Podemos entonces aproximar el potencial actuante sobre un electrón por aquél producido por la distribución de carga total:

$$v(\vec{r}) = \frac{Z-1}{Z} \sum_{\sigma} \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}'\sigma)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (196)$$

Donde $\rho(\vec{r}'\sigma)$ es la densidad electrónica en el punto \vec{r}' con espín σ , se integra en todo el espacio y se suma sobre las dos proyecciones de espín, y $\frac{Z-1}{Z}$ normaliza la carga electrónica al valor correcto $Z-1$ percibido por cada electrón.

La ecuación de Schrödinger resultante:

$$\left[\sum_{i=1}^Z \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + v(\vec{r}_i) \right) - E \right] \psi(\vec{r}_1\sigma_1, \dots, \vec{r}_Z\sigma_Z) = 0 \quad (197)$$

puede resolverse mediante el método de separación de variables. La solución ψ puede proponerse como un producto de funciones de una partícula:

$$\psi(\vec{r}_1\sigma_1, \dots, \vec{r}_Z\sigma_Z) = \varphi_1(\vec{r}_1\sigma_1)\varphi_2(\vec{r}_2\sigma_2)\dots\varphi_Z(\vec{r}_Z\sigma_Z) \quad (198)$$

Pero la función de onda de un sistema de Z electrones debe ser antisimétrica ante el intercambio de cualquier par de coordenadas (\vec{r}, σ) . Esto puede ser logrado mediante una combinación de productos (198) antisimetrizados de estados de una partícula, que puede simbolizarse mediante un determinante de la forma:

$$\psi \equiv \{\varphi_1\varphi_2\dots\varphi_Z\} = \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1\sigma_1) & \varphi_1(\vec{r}_2\sigma_2) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_Z\sigma_Z) \\ \varphi_2(\vec{r}_1\sigma_1) & \varphi_2(\vec{r}_2\sigma_2) & \dots & \varphi_2(\vec{r}_Z\sigma_Z) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_Z(\vec{r}_1\sigma_1) & \varphi_Z(\vec{r}_2\sigma_2) & \dots & \varphi_Z(\vec{r}_Z\sigma_Z) \end{vmatrix} \quad (199)$$

que se denomina **determinante de Slater**.

Una propiedad interesante del determinante de Slater es que se anula cuando dos estados de una partícula son iguales (ya que un determinante es cero si dos de sus filas o columnas son iguales): este es el llamado **principio de exclusión de Pauli, que dice que los electrones deben ocupar diferentes estados**. El determinante tiene dos columnas idénticas cuando dos coordenadas son idénticas, lo que indica que **no se puede encontrar a dos electrones en el mismo punto espacial y con el mismo espín**.

Un modelo a medio camino entre ignorar la antisimetría de la función de onda y tomar debida cuenta de ella es imponer que en el producto de estados de una partícula (198) éstos sean diferentes y ortogonales, de modo que haya un solo electrón en cada estado. Este es el modelo de Hartree que obedece solamente el principio de exclusión de Pauli. Las ecuaciones satisfechas por la propuesta de Hartree

$$\psi(\vec{r}_1\sigma_1, \dots, \vec{r}_Z\sigma_Z) = \varphi_1(\vec{r}_1\sigma_1)\varphi_2(\vec{r}_2\sigma_2)\dots\varphi_Z(\vec{r}_Z\sigma_Z) \quad (200)$$

con

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (201)$$

son:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 - \frac{Ze^2}{r} + v(r) - \varepsilon_p] \varphi_p(\vec{r}\sigma) = 0 \quad (202)$$

donde el potencial efectivo está dado por (196) con la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ calculada con la función (200):

$$v(\vec{r}) = \frac{Z-1}{Z} \sum_{i=1}^Z \sum_{\sigma=1}^2 \int d^3r' \frac{|\varphi_i(\vec{r}\sigma)|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (203)$$

La suposición adicional de que éste sea un potencial central está plenamente justificada porque la densidad electrónica es exactamente (o está cerca de serlo) isotrópica:

$$v(r) = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega v(\vec{r})$$

Las soluciones de (202) son de la forma:

$$\varphi_p(\vec{r}\sigma) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \alpha^\pm(\sigma) \quad (204)$$

La ecuación de Schrödinger se reduce a encontrar las autofunciones radiales R_{nl} y sus autovalores E_{nl} :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\hbar^2}{\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - \frac{Ze^2}{r} + v(r) - \varepsilon_n \right) R_{nl}(r) = 0 \quad (205)$$

El problema es similar al del átomo de hidrógeno, pero ahora el potencial central no es Coulombiano puro. El potencial es de la forma $-1/r$ lejos del núcleo, y al acercarse a él se hace más fuerte. Entonces, estados con pequeño valor del impulso angular (que significa pequeños valores del número cuántico orbital ℓ) que pueden acceder a las cercanías del núcleo van a sentir un campo atractivo más intenso que el percibido por estados con valores más grandes de ℓ , que son mantenidos lejos del núcleo por el potencial centrífugo

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}$$

La corrección a las energías degeneradas del átomo de hidrógeno para diferentes ℓ es entonces la siguiente: la energía más baja corresponde al estado con $\ell = 0$, el siguiente nivel será el de $\ell = 1$ y así sucesivamente.

12.3. Propiedades químicas de los átomos. Tabla de Mendeleiev

La estructura de niveles y su degeneración en el modelo de Hartree nos permite construir la estructura electrónica de todos los elementos mediante sucesivas adiciones de electrones, cada uno en un estado diferente

$$\varphi_p(\vec{r}\sigma) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \alpha^\pm(\sigma) \quad (206)$$

Comenzamos el recorrido de la Tabla de los Elementos agregando un electrón por vez (e incrementando en cada paso en uno la carga nuclear Z). Comenzamos por el hidrógeno con un electrón en el orbital 1s (por orbital significamos la parte espacial del estado de una partícula); el siguiente electrón, que forma el helio, puede ser ubicado en el mismo orbital espacial pero con espín opuesto, el estado es simbolizado por: $(1s)^2$. El tercer electrón no puede ser ubicado en el orbital 1s, así que vamos a la siguiente solución de la ecuación radial (205); la configuración de litio es $(1s)^2(2s)$. Continuamos de esta manera generando el siguiente esquema de llenado de estados de una partícula:

Atomo				
H	1s			
He	1s ²			
Li	1s ²	2s		
Be	1s ²	2s ²		
B	1s ²	2s ²	2p	
C	1s ²	2s ²	2p ²	
N	1s ²	2s ²	2p ³	
O	1s ²	2s ²	2p ⁴	
F	1s ²	2s ²	2p ⁵	
Ne	1s ²	2s ²	2p ⁶	
Na	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s
...

La estructura atómica resultante del llenado sistemático de los orbitales determinan con total fidelidad las propiedades químicas de los elementos:

Gases Nobles: Helio, neón, argón, kriptón, xenón, radón (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn): sus electrones han completado los estado de un nivel (capa) de energía muy separado del resto, como lo son 1s, 2p, 3d, ... Prácticamente no muestran actividad química, ya que sus electrones está fuertemente ligados.

Alkalís: Litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, francio (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr): tienen un electrón solitario fuera de una capa cerrada, y está ligado débilmente por lo que puede ser fácilmente capturado por átomos vecinos. Esto produce la unión fuerte de las sales iónicas, como NaCl.

Halógenos: Fluor, cloro, bromo, yodo (F, Cl, Br, I): sus electrones llenan una capa dejando un solo lugar vacío en ella. Incorporan fácilmente un electrón para completar la capa, generando las uniones iónicas con los álkalís.

Metales de transición: Escandio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn): hay algunas anomalías en el llenado de sus capas, debido a que la unión de los electrones 3d es más débil pero cercana a la del orbital 4s. Entonces, luego del argón que tiene una capa llena: (3s)²(3p)⁶ el potasio y el calcio ocupan el orbital 4s en lugar de seguir la secuencia natural de ocupar los orbitales 3d. Los siguientes átomos pueden tener uno o dos agujeros en 4s porque el electrón prefiere ocupar los orbitales 3d. Esta mezcla de estados 3d y 4s con energías de unión similares es la generadora de las características especiales de los metales de transición.