

Introducción a la Mecánica Cuántica

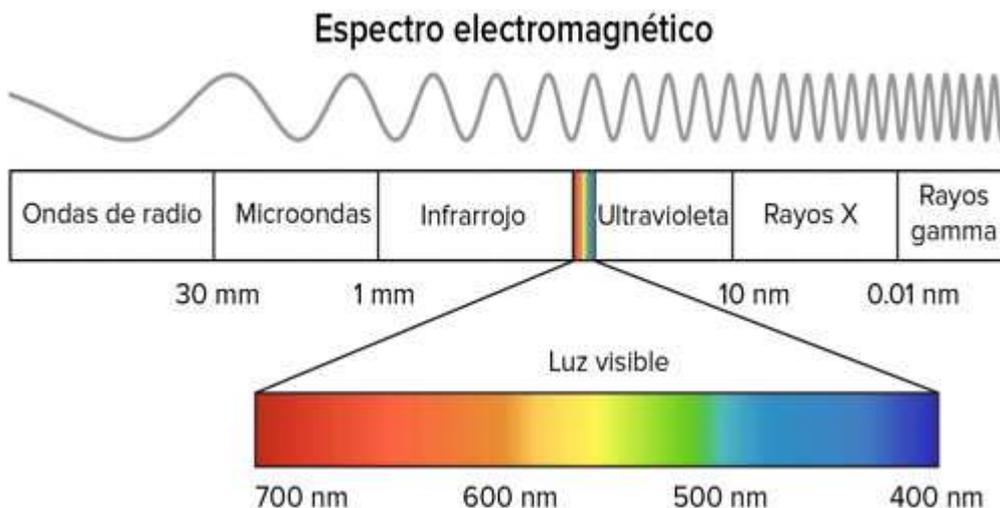
Clase 11: Radiación de cuerpo negro

En el transcurso de un intento afortunado de encontrar la solución al problema que presentaba la discrepancia entre el espectro experimental de la radiación térmica y las predicciones de la mecánica clásica, Max Planck dio con la clave de lo que después sería la teoría cuántica. Podría decirse que dio el puntapié inicial a una serie de ideas que, a partir de ahí, se sucedieron en cascada, sin siquiera percatarse de que estaba sentando las bases de una nueva teoría. Una nueva teoría que creció, podría decirse, en forma desordenada, tratando de “tapar los agujeros” de la mecánica clásica, que se iban poniendo cada vez más en evidencia. No vamos nosotros a ver todos los fenómenos que fueron mostrando que la física clásica “no explicaba todo”, pero sí vamos a ver algunos que pueden considerarse hitos en el camino hacia la nueva teoría. En suma, vamos a recorrer un poco el camino que siguieron los físicos de esa época (fines del siglo XIX, principios del XX) para dar el gran salto entre la física establecida, lógica y tan afín a su mentalidad, y la forma “ilógica” en la que parecía comportarse la naturaleza.

Empecemos, entonces, por el principio de todo: cuál fue el problema que enfrentó la teoría clásica con relación a la radiación térmica, y cuál fue la solución que Planck planteó.

- *Emisión de radiación electromagnética por cargas aceleradas.*

Del electromagnetismo clásico se sabe que toda carga acelerada emite un campo de radiación, con su consiguiente contenido energético. Así, la superficie de todo cuerpo que se encuentra a una temperatura $T > 0$ irradia energía, generada por el movimiento de las cargas presentes en la materia. Esta radiación consiste de ondas de todas las longitudes de onda (λ 's), si bien el rango principal de longitudes de onda depende de la temperatura.



Para $T < 600^{\circ}K$, la radiación no es visible ya que corresponde a λ 's mayores que la del espectro visible (por ejemplo, en el infrarrojo). A medida que el cuerpo se calienta, la radiación se extiende a λ 's más

cortas. Entre $600^{\circ}K - 700^{\circ}K$, hay suficiente emisión en el espectro visible como para que el cuerpo se vea rojo apagado. A temperaturas mayores, se vuelve rojo brillante y, a medida que aumenta la temperatura, se van incorporando λ 's más cortas, hasta que el cuerpo se ve blanco. Un ejemplo de esto son las estrellas. A esta radiación se la llama *radiación térmica*.

Si un cuerpo está continuamente irradiando, la pregunta es por qué no irradia toda su energía hasta llegar a $T = 0$. La idea es que los objetos de alrededor también irradian y parte de esa energía es absorbida por el cuerpo, y transformada en energía interna. Si un cuerpo está más caliente que sus alrededores, su emisión es mayor que su absorción y el cuerpo se enfría hasta llegar al equilibrio térmico. Si está en equilibrio, emite y absorbe en igual proporción.

Esta radiación electromagnética se debe, como ya dijimos, a las cargas aceleradas, como, por ejemplo, las vibraciones de los átomos en un sólido, o el movimiento térmico de un gas. Sería de esperar que la emisión de la energía dependa, fuertemente, en principio, de la temperatura, y del área del cuerpo emisor. En efecto, una ley experimental de Stefan establece que la energía emitida por unidad de área y por unidad de tiempo, considerando el total de las λ 's, es proporcional a T^4 :

$$W = \sigma e T^4$$

donde $W \equiv$ energía emitida por u de área y u de tiempo $\forall \lambda$'s y se denomina *emitancia*.

$$e \equiv \frac{E_{emitida}}{E_{incidente}} \equiv \text{emisividad} . \text{ Es obvio que } 0 \leq e \leq 1 \text{ y depende del cuerpo.}$$

$$\sigma = 0.567 \times 10^{-4} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2 \text{K}^4 \text{s}} \equiv \text{constante de Stefan-Boltzmann}$$

Esta ley se denomina ley de Stefan-Boltzmann (Stefan la encontró experimentalmente y Boltzmann la demostró con su teoría cinética).

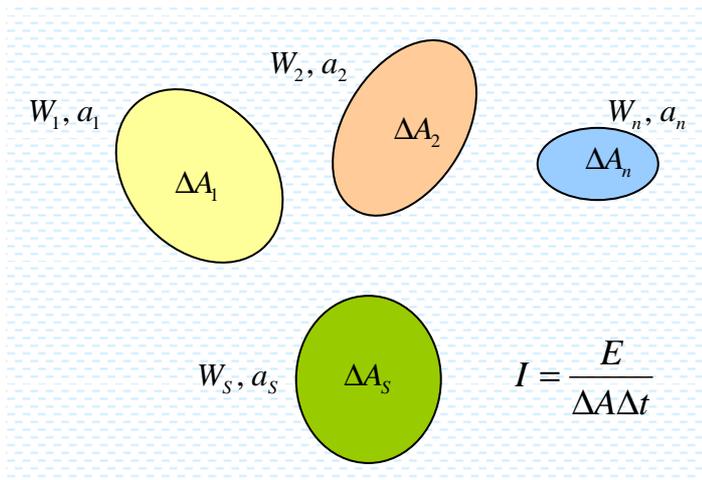
En general, un cuerpo a una cierta temperatura no solo va a emitir radiación sino que también va a absorberla. En ese caso, la energía absorbida va a pasar a ser energía de agitación térmica. Por supuesto, no toda la energía incidente es absorbida, sino que también parte es reflejada. Por lo que decíamos anteriormente, todo lo que se absorbe tiene que ser emitido para que el sistema esté en equilibrio térmico.

Definimos:

$$\left. \begin{aligned} a \equiv \text{absorbancia} &\equiv \frac{E_{absorbida}}{E_{incidente}} \\ r \equiv \text{reflejan cia} &\equiv \frac{E_{reflejada}}{E_{incidente}} \end{aligned} \right\} \Rightarrow r + a = 1$$

En realidad, estas cantidades dependen de la longitud de onda (o, equivalentemente, de la frecuencia). Por ejemplo, en el IR, el negro de humo (esa sustancia pegajosa, muy oscura, que se usa para hacer líquido de frenos) tiene una absorbancia $a \cong 0.98$, mientras que el oro, en el mismo rango, tiene $a \cong 0.01$.

- Vamos a ver qué relación hay entre W y a . Supongamos varios cuerpos en equilibrio térmico entre ellos y su entorno. Los cuerpos están bañados en radiación de intensidad uniforme $I = \frac{E}{\Delta A \Delta t}$



La radiación total emitida en un cierto Δt por el cuerpo s , de área ΔA_s y emitancia W_s es: $W_s \Delta A_s \Delta t$. Esto debe ser igual a la energía absorbida del baño térmico en ese Δt . Es decir:

$$W_s \Delta A_s \Delta t = a_s I \Delta A_s \Delta t \Rightarrow W_s = a_s I \Rightarrow I = \frac{W_s}{a_s}$$

Este balance debe ser el mismo para todos los cuerpos, ya que se encuentran en equilibrio térmico. Por lo tanto:

$$\frac{W_1}{a_1} = \frac{W_2}{a_2} = \dots = \frac{W_s}{a_s} = \dots = \frac{W_n}{a_n}$$

Esta ley se denomina *ley de Kirchhoff* y establece que la relación $\frac{W}{a}$ para cualquier sustancia es constante. Obviamente, depende de la temperatura y del rango de λ 's. Además, puede verse que un cuerpo que es un buen emisor ($W \gg$), también es un buen absorbedor ($a \gg$). Notemos, además que $e = a$:

$$W = aI \Rightarrow \frac{E_{emitida}}{\Delta A \Delta t} = \frac{E_{absorbida}}{E_{incidente}} \frac{E_{incidente}}{\Delta A \Delta t} \Rightarrow \frac{E_{emitida}}{E_{incidente}} = \frac{E_{absorbida}}{E_{incidente}} \text{ o sea, } \boxed{e = a}$$

Un cuerpo que tiene la propiedad de absorber toda la radiación incidente, es decir, que tiene una absorbancia $a = 1$ se denomina *cuerpo negro*. De acuerdo a lo anterior, un cuerpo negro también es el mejor emisor. Entonces, la ley de Kirchhoff también puede escribirse:

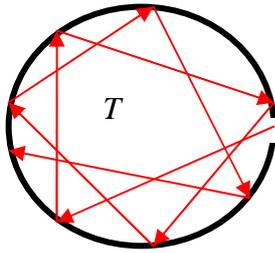
$$\frac{W_1}{a_1} = \frac{W_2}{a_2} = \dots = \frac{W_s}{a_s} = \dots = \frac{W_n}{a_n} = W_b$$

donde W_b es la emitancia del cuerpo negro. Pero, qué tipo de cuerpo/sustancia puede ser un cuerpo negro? Ya vimos que el negro de humo tiene $a \cong 0.98$, así que es “bastante negro”, pero no es un cuerpo negro. Cualquier cuerpo cubierto de pigmento negro puede ser un buen absorbedor, pero no se “traga” toda la radiación incidente. Siempre va a haber una parte reflejada. Entonces...?

Los invito a hacer una experiencia. En el cuarto de ustedes, cierren ventanas y puertas, tratando de que la habitación esté lo más oscura posible. Cuando sus ojos se acostumbren a la oscuridad, observen qué es lo más oscuro de la habitación. Si la habitación tiene un placard con una cerradura (saquen la llave), van a ver que lo más oscuro de la habitación es, precisamente, el ojo de la cerradura. Justamente, un cuerpo negro puede simularse por una cavidad (un cuerpo hueco, como el interior del placard) a una cierta

temperatura, con un pequeño orificio, sin importar la forma, el material o el color de las paredes interiores.

Si bien esto puede demostrarse (Física Teórica 3), solo vamos a dar alguna idea.

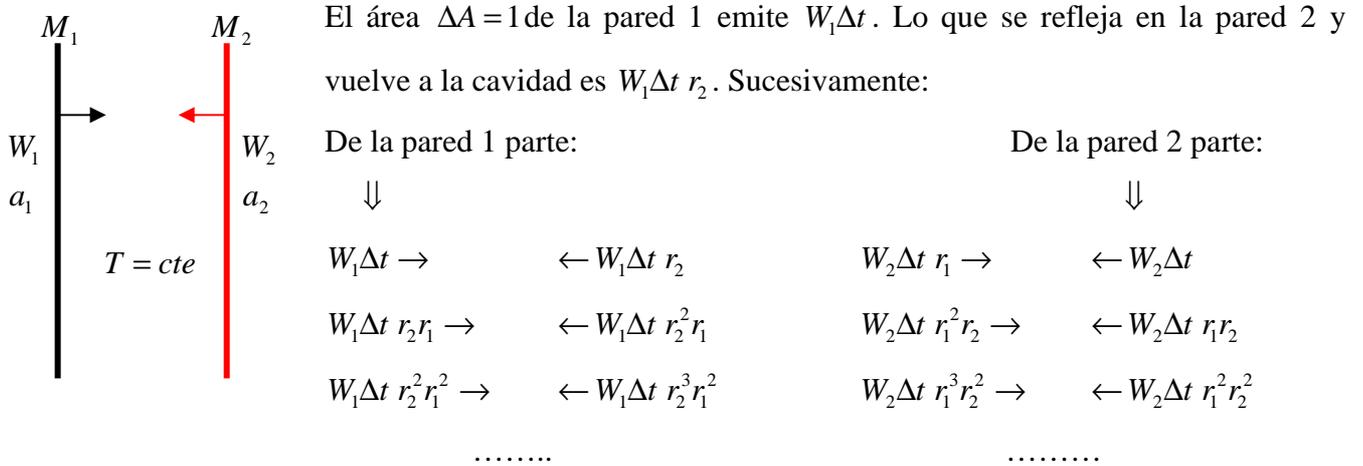


Cualquier radiación que incide sobre el orificio es atrapada dentro de la cavidad con una probabilidad de escape despreciable, debido a las múltiples reflexiones en el interior (en cada reflexión, parte de la radiación es absorbida y parte es reflejada para volver a la cavidad y seguir reflejándose). Que es el mejor emisor, puede pensarse de la siguiente manera: si se mira por el orificio de una cavidad a una cierta temperatura,

no solo vamos a ver la radiación proveniente de la pared opuesta, sino también la radiación proveniente de otras partes de la cavidad, dirigidas hacia el orificio.

- Para convencernos, vamos a hacer una “mostración” cuantitativa de lo anterior (no es una demostración porque no es totalmente general - la demostración se la dejamos a FT3).

Supongamos una cavidad a $T = cte$ formada por dos planos paralelos de diferente material. Podemos pensarlo como un prisma de tal manera que nos encontramos suficientemente lejos de las tapas como para despreciar el efecto de estas. Lo que vamos a hacer es seguir lo que le pasa a la radiación emitida por un área unidad de cada una de las paredes en un Δt , después de infinitas reflexiones, haremos un orificio en una de las paredes y vamos a ver que la radiación que sale por ahí (o sea, la radiación contenida en la cavidad) es radiación de cuerpo negro.



Si ahora hacemos un orificio sobre la pared roja vamos a ver la radiación que viaja en sentido \rightarrow . Hagamos la suma, dividiendo por Δt :

$$W_{\rightarrow} = W_1 + W_1 r_1 r_2 + W_1 r_1^2 r_2^2 + W_1 r_1^3 r_2^3 + \dots +$$

$$W_2 r_1 + W_2 r_1^2 r_2 + W_2 r_1^3 r_2^2 + W_2 r_1^4 r_2^3 + \dots$$

Si hacemos $x = r_1 r_2 \Rightarrow 0 \leq x \leq 1$:

$$W_{\rightarrow} = W_1 (1 + x + x^2 + x^3 + \dots) + W_2 r_1 (1 + x + x^2 + x^3 + \dots)$$

Las series entre paréntesis son series geométricas, por lo que su suma es $\frac{1}{1-x}$:

$$W_{\rightarrow} = \frac{W_1}{1-x} + \frac{W_2 r_1}{1-x} = \frac{W_1 + W_2 r_1}{1-r_1 r_2}$$

Escribamos todo en función de a_1 y a_2 :

$$r_1 = 1 - a_1 \quad r_2 = 1 - a_2 \quad W_1 = a_1 W_b \quad W_2 = a_2 W_b$$

donde W_b es la emitancia de cuerpo negro y hemos aplicado la ley de Kirchhoff. Entonces:

$$W_{\rightarrow} = \frac{W_b a_1 + W_b (1 - a_1) a_2}{1 - (1 - a_1)(1 - a_2)} = W_b \frac{a_1 + a_2 - a_1 a_2}{a_1 + a_2 - a_1 a_2} = W_b$$

Es decir, si se hace un orificio, la radiación que se observa es radiación de cuerpo negro.

- Para un cuerpo negro, la ley de Stefan-Boltzmann es:

$$W_b = \sigma T^4$$

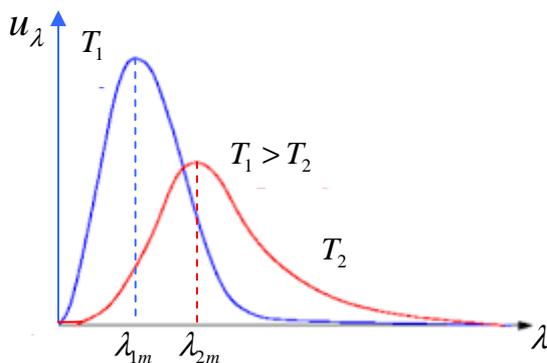
La radiación espectral para un cuerpo negro se especifica por la cantidad u_{λ} definida tal que:

$$u_{\lambda} d\lambda \equiv \frac{E \text{ emitida entre } (\lambda, \lambda + d\lambda)}{V \Delta t} \quad (\text{energía emitida entre } (\lambda, \lambda + d\lambda), \text{ por unidad de volumen y de tiempo. Nótese que:})$$

tiempo. Nótese que:

$$W_b \propto \int_0^{\infty} u_{\lambda} d\lambda \quad \text{a una cierta } T.$$

Experimentalmente se encontró:



$T_1 > T_2$. De la experiencia también se observa que:

1) $\lambda_m T = cte \Rightarrow$ el máximo se corre hacia λ 's mayores al disminuir la temperatura. Esto se llama *ley de corrimientos de Wien*.

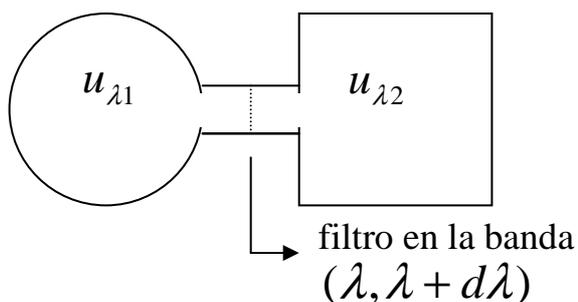
2) Además, el área bajo la curva es W_b .

Las características 1) y 2) se ven de la experiencia diaria: los cuerpos emiten más a mediada que

aumenta la temperatura y, además, el color va del rojo mate al azul blanco (recordar que $\lambda_R > \lambda_A$).

- Otras características de la densidad de energía espectral:

3) u_{λ} no depende de la forma de la cavidad.



Supongamos dos recipientes de geometría diferente unidos por un pequeño orificio, en equilibrio térmico. Ponemos un filtro pasa banda $(\lambda, \lambda + d\lambda)$.

Supongamos que $u_{\lambda 1} \neq u_{\lambda 2}$:

Si $u_{\lambda 1} > u_{\lambda 2}$, pasa más radiación del recinto 1 al recinto 2 por unidad de tiempo, que de 2 a 1. Esto, evidentemente, no es una situación de equilibrio, es

decir, se produce una diferencia de temperatura entre los dos recipientes. Por lo tanto: $u_{\lambda 1} = u_{\lambda 2}$.

4) El campo de radiación es homogéneo e isótropo.

Si no fuera así, dos cuerpos idénticos colocados en diferentes posiciones, absorberían diferentes cantidades de energía por unidad de área y de tiempo y, por lo tanto, tendrían diferentes temperaturas. Esto es, no podría existir equilibrio.

- Wilhelm Wien notó la semejanza entre u_λ y la distribución de Maxwell y quiso encontrar algo parecido. Encontró una relación esencialmente empírica, con dos constantes de ajuste para la densidad de energía espectral:

$$u_\lambda d\lambda = \frac{c_1 \lambda^{-5}}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}}} d\lambda$$

- **Teoría de Rayleigh-Jeans (1900)**

James Jeans y John Strutt (más conocido como Lord Rayleigh), también notaron la semejanza entre la curva experimental de u_λ y la distribución de Maxwell, y se propusieron, usando la teoría de Maxwell-Boltzmann, reproducir, en forma teórica, la curva experimental. Vamos a ver el cálculo que hicieron y cuál fue el resultado que obtuvieron.

- El plan es el siguiente: tenemos que calcular cómo se distribuye la energía electromagnética contenida en la cavidad del cuerpo negro, que se encuentra en equilibrio a temperatura T , entre todas las ondas de diferentes longitudes de onda. Notemos que, como el sistema está en equilibrio, dentro de la cavidad se forman *ondas estacionarias*. Entonces:

- 1) Vamos a considerar al campo de radiación como un conjunto de osciladores (\equiv osciladores de radiación).
- 2) Calculamos la energía media de cada oscilador con la estadística de Boltzmann, $\langle \epsilon \rangle$.
- 3) Calculamos el número de osciladores con sus longitudes de onda en $(\lambda, \lambda + d\lambda) \equiv dN_\lambda$
- 4) Entonces, la función de distribución espectral va a ser:

$$u_\lambda d\lambda = \frac{\langle \epsilon \rangle dN_\lambda}{V}$$

- Para ello, repasemos un poco de electromagnetismo. Tengan en cuenta que, las unidades que vamos a usar son unidades gaussianas, que son más adecuadas que las MKS o cgs para el tipo de fenómenos que vamos a analizar. Por eso, las expresiones, si bien son formalmente iguales a las que ustedes conocen, van a diferir en algunas constantes.

De acuerdo al electromagnetismo clásico, el vacío, conteniendo radiación electromagnética, posee energía. En términos del campo eléctrico $\vec{E}(\vec{r}, t)$ y el magnético $\vec{B}(\vec{r}, t)$, la energía dentro del recinto de volumen V es:

$$E = \frac{1}{8\pi} \int_V (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2) dV$$

Por unidad de volumen:

$$u = \frac{1}{8\pi} (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2)$$

Tenemos que ver cómo esa energía se distribuye entre las diferentes longitudes de onda.

Sin entrar en demasiados detalles, vamos a mostrar que, en el vacío (o en un medio, pero en ausencia de fuentes), los campos se propagan en forma de ondas. Recurramos a las ecuaciones de Maxwell:

$$1) \nabla \times \vec{\mathbf{E}} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{\mathbf{B}}}{\partial t} \quad 3) \nabla \cdot \vec{\mathbf{E}} = 0$$

$$2) \nabla \times \vec{\mathbf{B}} = \frac{\mu\epsilon}{c} \frac{\partial \vec{\mathbf{E}}}{\partial t} \quad 4) \nabla \cdot \vec{\mathbf{B}} = 0$$

donde c es la velocidad de la luz en vacío. Tomando rotor de 1) (ley de inducción de Faraday):

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{\mathbf{E}}) = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \vec{\mathbf{B}}) \quad (\text{la derivada temporal y el rotor pueden intercambiarse})$$

Usando la identidad vectorial “vaca – caballo”:

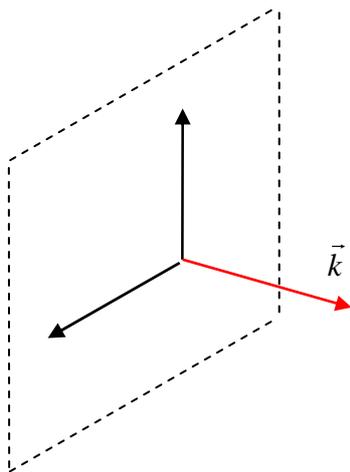
$$\nabla (\nabla \cdot \vec{\mathbf{E}}) - \nabla^2 \vec{\mathbf{E}} = -\frac{\mu\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{\mathbf{E}}}{\partial t^2} \Rightarrow \boxed{\nabla^2 \vec{\mathbf{E}} - \frac{\mu\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{\mathbf{E}}}{\partial t^2} = 0} \quad \text{con } v = \frac{c}{\sqrt{\mu\epsilon}}$$

Un cálculo similar puede hacerse para $\vec{\mathbf{B}}$.

La solución es:

$$\vec{\mathbf{E}} = \vec{\mathbf{E}}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)}$$

Por $\nabla \cdot \vec{\mathbf{E}} = 0$ se puede ver, además, que $\vec{k} \cdot \vec{\mathbf{E}} = 0 \Rightarrow \vec{\mathbf{E}} \perp \vec{k}$, lo que muestra que son ondas transversales.



Esto nos muestra, además, que el campo eléctrico y el campo magnético oscilan en un plano perpendicular a la dirección de propagación. O sea que tenemos 2 direcciones de polarización.

Entonces, la idea es considerar las ondas en una única dirección, unidimensionales, y luego multiplicar el número de ondas que hayamos obtenido por 2, para tener en cuenta lo que pasa en las dos direcciones.

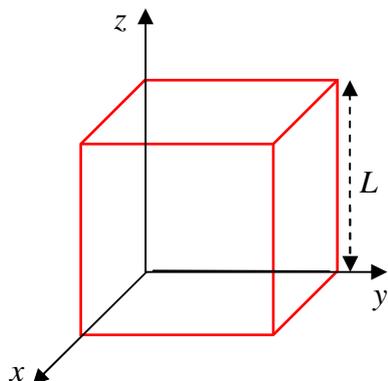
- Como estas ondas que oscilan en una sola dirección se comportan como osciladores armónicos unidimensionales, la energía de cada modo de oscilación va a tener una pinta así (esto no vamos a demostrarlo, aunque es más o menos obvio):

$$\mathcal{E} = aq^2 + bp^2$$

No importa exactamente la pinta; solo importa que son dos términos cuadráticos. Por lo tanto, la energía media (por el teorema de equipartición) es:

$$\langle \varepsilon \rangle = KT \quad (1) \text{ (escribo la cte de Boltzmann con } K \text{ mayúscula para no confundir con el número de onda)}$$

- Ahora vamos a calcular dN_λ . Para eso, vamos a determinar la forma de la cavidad.



Como ya vimos que u_λ no depende de la forma de la cavidad, elegimos la forma más sencilla: un cubo de lado L .

Como las ondas son estacionarias, el campo eléctrico debe tener nodos sobre cada una de las paredes. Por ejemplo, para las paredes paralelas a los planos (x, y) las componentes del campo eléctrico serán:

$$E_x = A \text{sen}(k_z x) \text{sen}(\omega t)$$

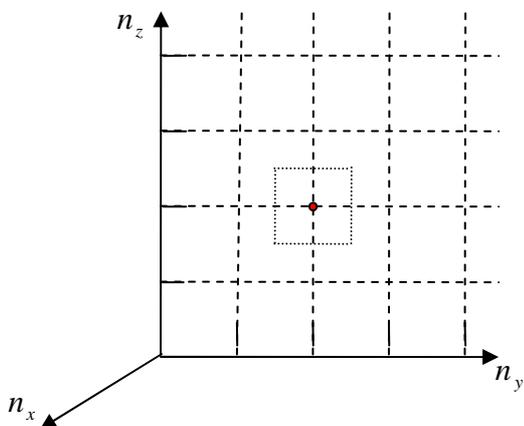
$$E_y = A \text{sen}(k_z y) \text{sen}(\omega t)$$

La condición de contorno es que las componentes del campo eléctrico paralelas a las paredes se anulen sobre estas. Entonces, resulta:

$$\left. \begin{aligned} k_x L &= n_x \pi \\ k_y L &= n_y \pi \\ k_z L &= n_z \pi \end{aligned} \right\} \text{ con } n_i \in \mathbb{Z}^+ \quad (2)$$

ya que una onda estacionaria esta formada por una onda con \vec{k} (en un sentido) y otra con $-\vec{k}$ (en sentido contrario).

Cada conjunto (n_x, n_y, n_z) representa un *modo de oscilación*. Calculemos el número de modos de oscilación entre $(n_i, n_i + dn_i)$. Llamemos a ese número d^3N_{xyz} . Este es un infinitésimo macroscópico, es decir, (recordemos) un número que, si bien es grande (y ustedes me dirán, un número entero), frente al total es un número muy chico y, por lo tanto, lo tratamos matemáticamente como un diferencial. Para calcularlo, vamos a considerar un espacio donde representamos los números (n_x, n_y, n_z) :



$$d^3N_{xyz} = \rho \, dn_x \, dn_y \, dn_z$$

donde ρ es la densidad de puntos (n_x, n_y, n_z) en este espacio:

$$\rho \equiv \frac{\text{número de puntos } (n_x, n_y, n_z)}{dV}$$

(en el esquema lo graficamos solo para el plano (n_y, n_z))

El " dn_i " más chico que se puede tomar sobre cada eje es de longitud unidad, por lo que $dV = dn_x \, dn_y \, dn_z = 1$

El número de puntos que entran en dicho volumen es 1. (Noten que tomamos un volumen unidad pero desde la mitad de cada intervalo, porque si no, estaríamos contando puntos que se comparten en otros volúmenes). Entonces:

$$\rho = 1 \Rightarrow d^3 N_{xyz} = dn_x dn_y dn_z$$

• Este número de modos de oscilación queremos expresarlo en función de λ . Para ello, primero expresémoslo en función de las componentes del vector de onda \vec{k} , diferenciando las relaciones (2):

$$dn_i = \frac{L}{\pi} dk_i \Rightarrow d^3 N_{xyz} = \frac{L^3}{\pi^3} dk_x dk_y dk_z \quad (3)$$

• Como nos interesa encontrar el número de modos de oscilación entre $(\lambda, \lambda + d\lambda)$, planteamos:

$$|\vec{k}| = k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

La expresión (3) no nos dice cuántos modos de oscilación hay entre $(k, k + dk)$ (que es lo que necesitamos para relacionarlo con la longitud de onda. Hacemos entonces un cambio de variables (como lo que hicimos para pasar de la función vectorial de Maxwell a la función escalar, ver clase 9), pasando a esféricas:

$$dk_x dk_y dk_z = k^2 dk d\Omega \quad \text{donde } d\Omega \equiv \text{diferencial de ángulo sólido en el espacio } k.$$

$$d^3 N_{k\Omega} = \frac{L^3}{\pi^3} k^2 dk d\Omega$$

Para que solo quede en función del número de onda, integro para todas las direcciones, es decir, para todo valor del ángulo sólido de k . Como $k > 0$, solo hay que integrar sobre 1/8 de la esfera (recordar que $n_i \in \mathbb{Z}^+$). Entonces:

$$dN_k = \frac{4\pi}{8} \frac{L^3}{\pi^3} k^2 dk = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk$$

donde $V = L^3$ es el volumen del cubo.

• Ahora sí podemos pasar a λ :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \Rightarrow |dk| = \frac{2\pi}{\lambda^2} d\lambda \quad (\text{en módulo pues } k \text{ y } \lambda > 0)$$

Entonces:

$$dN_\lambda = \frac{V}{2\pi^2} \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \frac{2\pi}{\lambda^2} d\lambda = \frac{4\pi V}{\lambda^4} d\lambda$$

Considerando las dos direcciones de polarización, multiplicamos por 2:

$$\boxed{dN_\lambda = \frac{8\pi V}{\lambda^4} d\lambda}$$

Escribámoslo también en función de la frecuencia $\nu = \frac{c}{\lambda}$:

$$dN_\nu = \frac{8\pi V \nu^2}{c^3} d\nu$$

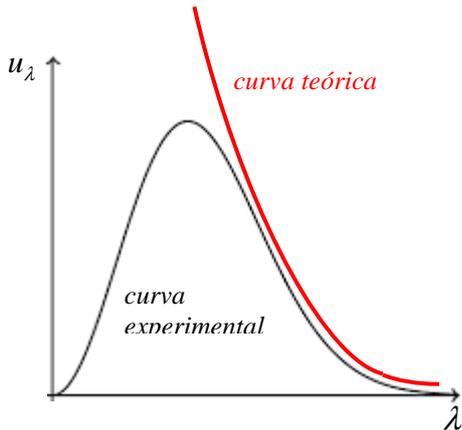
- Solo falta multiplicar por la energía media de cada modo de oscilación (1) y dividir por el V.

Entonces:

$$u_\lambda d\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^4} KT d\lambda$$

o, en función de la frecuencia:

$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} KT d\nu$$



- Esto es terrible! Esta distribución se porta razonablemente para valores grandes de λ , concordando bastante bien con la curva experimental, pero para $\lambda \rightarrow 0$ diverge y, por lo tanto conduce a energías del campo de radiación $E \rightarrow \infty$. Este resultado, calculado en forma estricta desde el punto de vista clásico, fue tan “shoquante” que pasó a la historia como *la catástrofe del ultravioleta*.

- **Ley de la radiación de Max Planck (1900)**

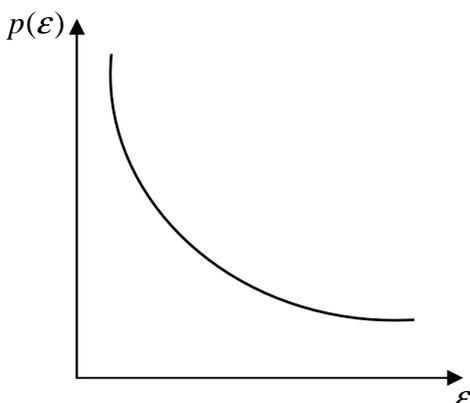
Lo que hice solo puede ser descrito, en resumen, como un acto de desesperación
Max Planck

El primer paso de Planck fue empírico. Encontró que, cambiando ligeramente la fórmula de Wien a:

$$u_\lambda d\lambda = \frac{c_1 \lambda^{-5}}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} d\lambda \quad (4)$$

esta se reduce a la fórmula de Rayleigh-Jeans para $\lambda \gg$ y ajustaba bien a la experimental. Por lo tanto, concluyó que tenía que haber una teoría detrás.

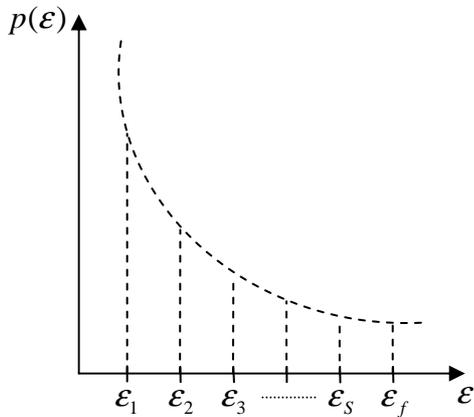
La derivación de Rayleigh-Jeans era estricta desde el punto de vista clásico, por lo que uno debería verse obligado a pensar que “algo” fallaba en la teoría clásica. La catástrofe del ultravioleta provenía de que las ondas estacionarias tenían infinitos modos de oscilación para $\lambda \rightarrow 0$, todos con la misma energía



media constante $\langle \epsilon \rangle = KT$! Tal vez, los modos de oscilación con $\lambda \rightarrow 0$ no se excitaban o eran más difíciles de excitar. Esto, en principio, no tenía asidero físico.

En la teoría de Rayleigh-Jeans se supuso que la energía contenida en cada modo podía tener cualquier valor de 0 para

arriba (es decir, un *continuo* de estados posibles), y que la probabilidad de encontrar un modo con una determinada energía estaba dada por la distribución de Boltzmann.



Planck postuló que cada modo podía tener solo energías que eran múltiplos de una cierta cantidad u , es decir, un conjunto *discreto* de estados energéticos. (en la próxima sección vamos a ver cuál fue su derivación).

Si calculamos la energía media con esa hipótesis:

$$\varepsilon_n = nu \quad \text{con } n \in \mathbb{Z}^+$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nu e^{-\beta nu}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta nu}} \quad (\text{hoy llamamos a } n \equiv \text{número cuántico})$$

Como ya sabemos (cf. clase 10):

$$\langle \varepsilon \rangle = -\frac{d}{d\beta} \left[\ln \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta nu} \right) \right]$$

Llamando $x = e^{-\beta u}$ ($x < 1$):

$$\langle \varepsilon \rangle = -\frac{d}{d\beta} \left[\ln \left(\sum_{n=0}^{\infty} x^n \right) \right] = -\frac{d}{d\beta} \left[\ln \left(\frac{1}{1-x} \right) \right] = -\frac{d}{d\beta} \left[\ln \left(\frac{1}{1-e^{-\beta u}} \right) \right]$$

Finalmente:

$$\boxed{\langle \varepsilon \rangle = \frac{u}{e^{\frac{u}{KT}} - 1}} \quad (5)$$

Con esta energía media, y usando el número de modos de oscilación de Rayleigh-Jeans:

$$\boxed{u_\lambda d\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^4} \frac{u}{e^{\frac{u}{KT}} - 1} d\lambda} \quad (6)$$

- Faltaba hallar el valor de esta unidad de energía u . Para determinarla, comparó el “fitteo” experimental (4) con la expresión teórica (6):

$$\frac{c_2}{\lambda T} = \frac{u}{KT} \Rightarrow u = \frac{c_2 K}{\lambda} = \frac{c_2 K}{c} \nu \quad \text{donde expresamos } \lambda = \frac{c}{\nu} \quad \left(\begin{array}{l} c = \text{velocidad de la luz} \\ \nu \equiv \text{frecuencia} \end{array} \right)$$

Al conjunto de constantes $\frac{c_2 K}{c}$ lo agrupamos en una sola constante:

$$\boxed{h = \frac{c_2 K}{c} = 6.6262 \times 10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{s}} \quad (7)$$

Con lo que, la unidad de energía resulta:

$$u = h\nu$$

La constante (7) es una constante universal que se llama *constante de Planck* y, vamos a ver, es fundamental en la teoría cuántica. Con esto, la energía media resulta:

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1}$$

- La densidad de energía espectral resulta mejor, entonces, expresarla en función de la frecuencia ν :

$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi}{c^3} h\nu^3 \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1} d\nu$$

Planck llega así al resultado no clásico de que los estados de un oscilador deben ser múltiplos del producto de la constante h por la frecuencia de la radiación electromagnética que emite. Es decir, la fuente de radiación (en este caso, las cargas oscilantes en las paredes de la cavidad) emite radiación electromagnética, pasando de un nivel energético $\mathcal{E}_n = nh\nu$ a un nivel $\mathcal{E}_{n-1} = (n-1)h\nu$, y por lo tanto, el contenido energético transferido a la radiación electromagnética de frecuencia ν es justamente $u = h\nu$. En realidad, la idea original de Planck no fue “cuantificar” (es decir, considerar valores discretos) las energías de los osciladores de radiación. Supuso que la radiación estaba en equilibrio con los osciladores materiales en las paredes de la cavidad, y que estos osciladores podían ceder o absorber energía radiante solo en múltiplos enteros de esta energía elemental. O sea, una “pequeña modificación a la teoría electromagnética de Maxwell”. A decir verdad, Planck tardó 9 años en admitir que su desarrollo implicaba una cuantificación de la energía y no una cuantificación de los modos de los osciladores.

Einstein y los calores específicos de los sólidos

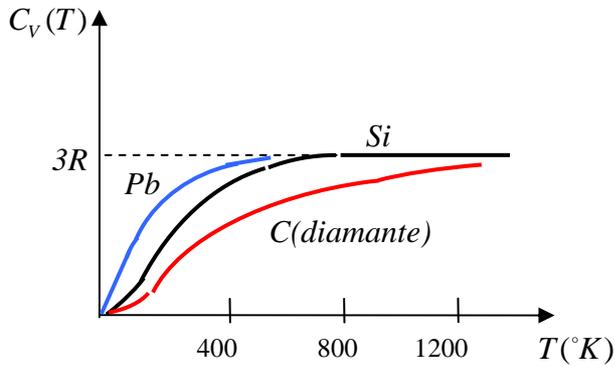
Aquí entra en esta historia Albert Einstein. Einstein se acordó de aquel problema que había surgido con los calores específicos de los sólidos (cf. clases 8 y 10) y supuso que la teoría de Planck podía resolver el problema. Calculó el calor molar a volumen constante c_v de un sólido usando la energía media hallada por Planck:

$$\langle E \rangle = 3N_a \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1} \quad \text{donde } \nu \text{ es la frecuencia de vibración de los átomos.}$$

Aquí Einstein hace una aproximación y es considerar que todos los modos normales de vibración de los átomos tienen la misma frecuencia. Con lo que c_v :

$$c_v = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = 3R \frac{e^{\frac{h\nu}{KT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1\right)^2} \left(\frac{h\nu}{KT}\right)^2$$

$$\left. \begin{array}{l} c_v \rightarrow 0 \text{ para } T \rightarrow 0 \\ c_v \rightarrow 3R \text{ para } T \rightarrow \infty \text{ (en rigor, } T \text{ suficientemente alta)} \end{array} \right\} \text{(probarlo)}$$



Cuanto más duro es el sólido, la frecuencia de vibración es más alta. De ahí que la curva del diamante es la que más desvía del cálculo clásico. Si modelamos a los átomos unidos por resortes para simular la interacción entre ellos, la frecuencia de vibración estaría dada por

$$\nu \propto \sqrt{\frac{\gamma}{m}}, \text{ donde } \gamma \text{ es la constante elástica.}$$

Cuanto mayor es γ , mayor es ν , y se tiene un “resorte” más duro. Por lo tanto, esto es un material menos compresible, como es el caso del diamante.

Derivación termodinámica de la energía media de Planck

Max Planck era un admirador de la obra de Clausius, hasta el punto que el tema de su tesis de doctorado fue sobre el segundo principio de la termodinámica. Así, su derivación de la expresión de la energía media $\langle \epsilon \rangle$ de los modos de vibración se basó en realidad, en consideraciones termodinámicas que le eran muy afines.

- Partió de considerar la dependencia de la entropía S con la energía E :

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

- Supuso que las paredes de la cavidad estaban formadas por un conjunto de N osciladores, todos vibrando a la misma frecuencia ν , con una energía total E_N , siendo:

$$\langle \epsilon \rangle \equiv \epsilon \Rightarrow E_N = N\epsilon$$

Como la entropía es aditiva en este caso, también $S_N = NS$, donde S es por partícula, y

$$S_N = K \ln \Omega$$

donde $\Omega \equiv$ multiplicidad, es decir, el número de configuraciones compatibles con E_N .

- Para calcular Ω , supuso que la energía compartida por los N osciladores no podía variar en forma continua (eso ya había fallado!), o sea:

$$E_N = nu \text{ con } n \in \mathbb{Z}^+ \text{ (} n \text{ “elementos” de energía } u \text{)}$$

Entonces Ω viene dado por el número de formas en las que los n elementos se pueden distribuir entre los N osciladores. Es decir, tengo n elementos de energía y N osciladores para distribuir entre esos n elementos de energía. El análogo sería tener n pelotitas y separadores que me indican hasta qué pelotita le corresponde cada elemento (o sea, cuántos osciladores), sin importar cuántas pelotitas quedan en cada sección. Cuántos separadores necesito? $(N - 1)$ separadores.



Para calcular el número de configuraciones posibles, permuto todos los elementos juntos, es decir las n pelotitas y los $(N-1)$ separadores, es decir:

$$(N+n-1)!$$

Como tengo que eliminar las repeticiones (cf. clase 9), divido por $(N-1)!$ y por $n!$. Entonces:

$$\Omega = \frac{(N+n-1)!}{(N-1)!n!} = \binom{N+n-1}{n}$$

La entropía, entonces, es:

$$S_N = K[\ln(N+n-1)! - \ln n! - \ln(N-1)!]$$

Como N y n son números muy grandes, usamos la aproximación de Stirling:

$$S_N = K[(N+n)\ln(N+n) - n\ln n - N\ln N]$$

• Si ahora calculamos por oscilador:

$$S = \frac{S_N}{N}$$

y considerando que $nu = N\varepsilon \Rightarrow \frac{n}{N} = \frac{\varepsilon}{u}$

Resulta, para cada oscilador:

$$S = K \left[\left(1 + \frac{\varepsilon}{u}\right) \ln \left(1 + \frac{\varepsilon}{u}\right) - \frac{\varepsilon}{u} \ln \frac{\varepsilon}{u} \right]$$

Usando que $\frac{\partial S}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{T}$ resulta:

$$\frac{1}{T} = \frac{K}{u} \ln \left(1 + \frac{\varepsilon}{u}\right) \Rightarrow \boxed{\varepsilon = \frac{u}{e^{\frac{u}{KT}} - 1}}$$

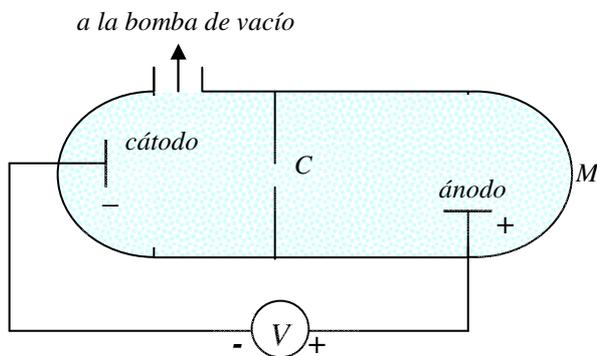
Es decir, la misma expresión para la energía media por modo de oscilación que obtuvimos en la sección anterior.

Clase 12: Interacción de la radiación electromagnética con la materia

Efecto fotoeléctrico

Efecto Compton

El título se refiere, específicamente, a la interacción con los electrones (e^-) que contiene la materia. El e^- fue descubierto en 1897 por J. J. Thomson, estudiando los rayos catódicos.



En un tubo de rayos catódicos se estudiaba la conducción de la electricidad por gases enrarecidos.

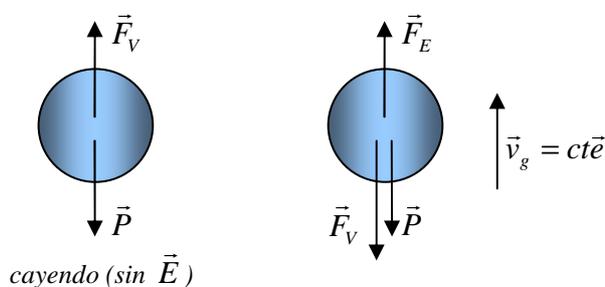
A una $p = 1 \text{ atm}$, se necesita un campo eléctrico \vec{E} muy intenso para producir la descarga, ya que el camino libre medio de las moléculas es chico y, por lo tanto, los e^- que salen del cátodo necesitan adquirir energía suficiente entre choque y choque

para ionizar el gas. La descarga es una chispa violenta debido a que el gas pasa de ser un buen aislante a ser un buen conductor (se ioniza). Al disminuir la presión, el \vec{E} baja (ya que aumenta el camino libre medio) hasta que, a presiones muy bajas, otra vez es difícil establecer la descarga, debido a que disminuye mucho la probabilidad de que se produzcan choques.

Cuando la presión se reduce, el tipo de descarga cambia. Primero se observa una incandescencia y luego un patrón de franjas incandescentes alternando con franjas oscuras. A presiones muy bajas, el gas deja de estar incandescente, pero el amperímetro muestra que todavía fluye corriente en el tubo y se forma una mancha luminosa (M) en el extremo del tubo. Por medio de colimadores (C) M se puede modificar. Esto muestra que M es producida por haces de partículas (o rayos) que abandonan el cátodo y avanzan en línea recta. M se puede modificar mediante campos eléctricos o magnéticos intensos \rightarrow se trata de partículas cargadas negativamente. Se los llamó *rayos catódicos*. Thomson notó que las partículas que formaban los rayos catódicos tenían una propiedad común: la relación q/m era cte, por lo que se concluyó que se trataba de una única clase de partículas, a las que se llamó *electrones*. Más tarde,

Millikan (1909) determinó su carga y su masa. Su experimento se basó en lo siguiente:

Un experimento para medir la carga y la masa de un electrón se debe hacer en un cuerpo que tenga muy pocas cargas, tal que el cambio en una sea una diferencia notable. Usó gotas de aceite que se cargaban (ie, adquirían o perdían algunas cargas) al ser “frotadas” por un aspersor. Mediante un campo eléctrico, detenía la caída de las gotas o las hacía ascender a velocidad constante. De esta manera, determinó su carga y su masa (ues \equiv unidad electrostática de carga):



ser “frotadas” por un aspersor. Mediante un campo eléctrico, detenía la caída de las gotas o las hacía ascender a velocidad constante. De esta manera, determinó su carga y su masa (ues \equiv unidad electrostática de carga):

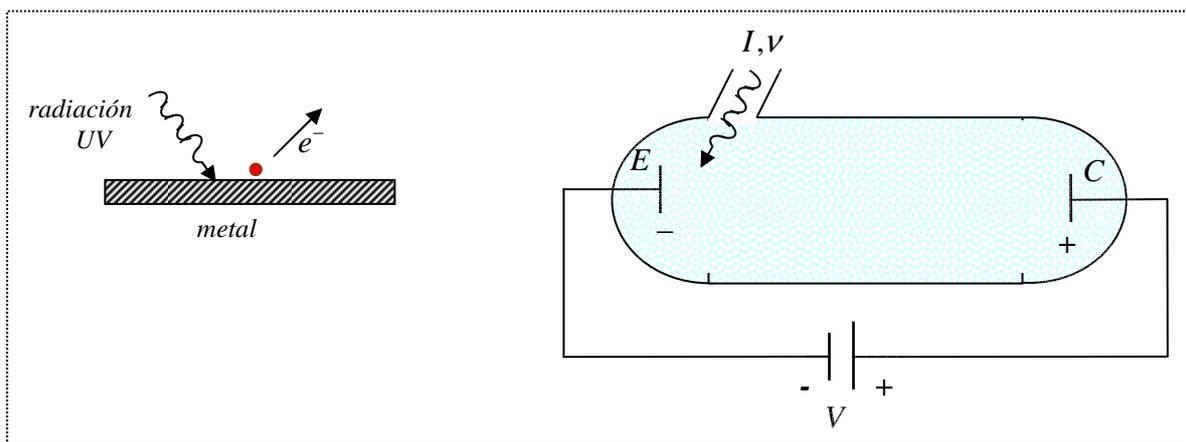
$$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ coul} = 4.8 \times 10^{-10} \text{ ues}$$

$$m = 9.109 \times 10^{-28} \text{ g}$$

- Hasta ahora, las restricciones sobre las energías permitidas solo habían aparecido en conexión con osciladores armónicos. Vamos a ver que los resultados de varios experimentos, junto con el sistemático desarrollo de las ideas cuánticas llevan a la conclusión que toda la materia está sujeta a restricciones cuánticas.

- Efecto fotoeléctrico.**

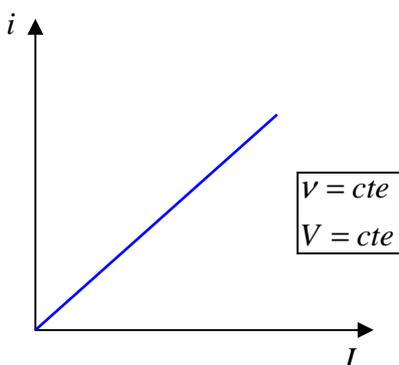
En un tubo de rayos catódicos, los e^- son emitidos por el cátodo como consecuencia del bombardeo del cátodo por iones positivos del gas. Otro proceso por el cual se emiten e^- de la superficie de un metal fue descubierto por Hertz (1887). Una placa metálica se carga positivamente (ie, pierde carga negativa) cuando se la ilumina con luz de longitud de onda λ chica (por ejemplo, en el UV), típicamente $\lambda \approx 10 - 10^3 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$). Este fenómeno fue llamado *efecto fotoeléctrico*. Se puede estudiar con el siguiente aparato:



Un $V \approx 10v$ es suficiente para que el electrodo colector C recoja los e^- emitidos por el electrodo emisor E , pero no para que estos sean liberados por los iones positivos del gas. Así, si el tubo no se ilumina, no hay corriente de e^- . Si se hace incidir luz UV sobre E , se liberan e^- .

- Veamos cuál sería la explicación clásica de este fenómeno. Si pensamos a la luz como un campo electromagnético que se propaga en forma de ondas, este campo va entregándole energía a los e^- , hasta que estos acumulan suficiente energía como para liberarse del material.

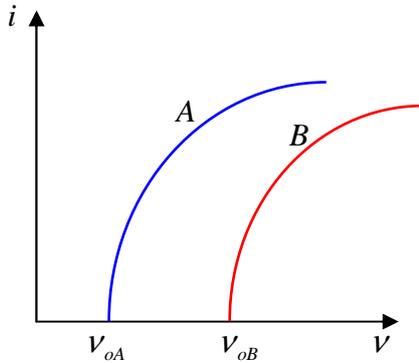
- Vamos a ver las características experimentales de este fenómeno, variando cada una de las variables por vez, y vamos a ver si esas características están de acuerdo con la explicación clásica.



- Se encuentra que la corriente i de e^- es proporcional a la intensidad I de la luz:

Si se varían el voltaje V o la frecuencia de la luz ν , solo cambia la pendiente de la recta. Esto está de acuerdo con la explicación clásica. La I de la luz está relacionada con la energía de esta. Por lo tanto, ondas más energéticas van a liberar más e^- .

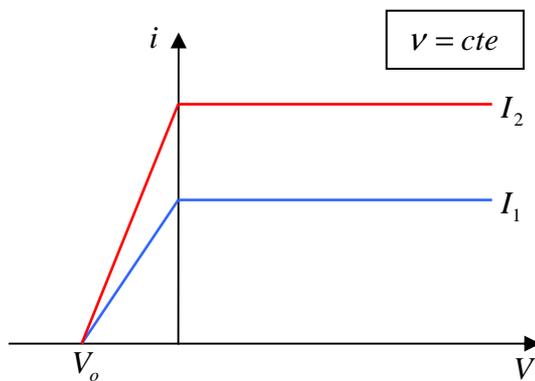
2) Si ahora la intensidad de la luz se mantiene cte y se varía la frecuencia ν :



A y B son dos materiales distintos irradiados. La corriente depende de la frecuencia de la luz, pero hay una frecuencia de corte ν_o tal que luz con una frecuencia igual o menor a ν_o no eyecta e^- . Que la corriente dependa de la frecuencia de la luz también puede ser interpretado clásicamente. Parece razonable pensar que, para ciertas frecuencias, los e^- entran en resonancia y la cesión de energía se haga en forma más eficiente. Sin embargo, la existencia de esta frecuencia de corte es difícil de explicar desde el punto de vista clásico.

Sería de esperar, desde ese punto de vista, que existiera una intensidad I de corte (o sea, ondas menos energéticas). Esto no sucede.

3) Si ahora se varía el potencial V :

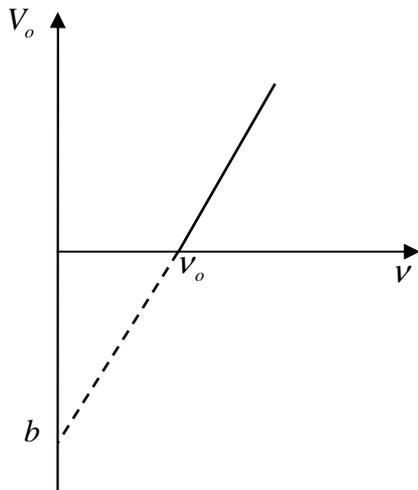


Cuando $V \approx 10v$ o más, todos los e^- emitidos viajan a través del tubo, es decir, hay una corriente de saturación, por lo que un aumento (controlado) de V no aumenta la corriente. Si cambiamos la polaridad de V , este pasa a ser un potencial retardador que se opone a la corriente $E \rightarrow C$, y solo llegan a C los electrones con suficiente energía como para superar este potencial retardador. Aumentando el potencial retardador, se llega a un potencial V_o que frena

hasta a los foto- e^- más energéticos y no hay corriente. Ese potencial frenador es, entonces, una medida de la energía cinética máxima, $T_{MÁX}$, de los fotoelectrones:

$$eV_o = T_{MÁX} \quad (1)$$

Nada raro. Para distintas intensidades de la luz (o sea, clásicamente, luz de diferente energía), sería de esperar que V_o cambiara, ya que habría una cesión de energía distinta de la luz a los e^- , y por lo tanto, también cambiaría $T_{MÁX}$. Sin embargo, se observa que V_o es totalmente independiente de la I de la luz. O sea, $T_{MÁX}$ de los e^- no depende de la I de la luz.



4) Por el contrario, *el potencial frenador V_o sí depende de la frecuencia ν de la luz*, tal como se ve en el gráfico. Esto muestra que *la energía de los fotoelectrones no depende de la intensidad de la luz, pero sí depende de la frecuencia*.

- Entonces, cómo juntamos estos datos?

La existencia de una frecuencia de corte (y la no existencia de una intensidad de corte), más el hecho que el potencial frenador, por lo tanto, la energía de los e^- , dependa de la frecuencia y no de la intensidad, parecería indicar que *la energía de la radiación electromagnética depende de su frecuencia* (y no depende de su intensidad, como sería de esperar clásicamente).

- Agreguemos un dato más. Supongamos que las propiedades del átomo son tales que el e^- necesita absorber alguna cantidad dependiente de la frecuencia (se les ocurre qué cantidad puede ser?) para ser liberado. En su interacción con la onda electromagnética, podría ir acumulando energía hasta que finalmente sería liberado. Con luz de baja energía, necesitaría un tiempo más largo para acumular dicha cantidad de energía que con luz más energética. Sin embargo, esto no es así. Se observan e^- eyectados inmediatamente, sea cual sea la energía de la luz incidente. Esto significa que, en la interacción entre el e^- y la radiación, la cesión de energía es cuasi-instantánea (o sea, en un $\Delta t \ll \ll$). Esto no es propio del “juego” entre una onda electromagnética y una partícula cargada, sino que es característico de un *choque entre partículas*.

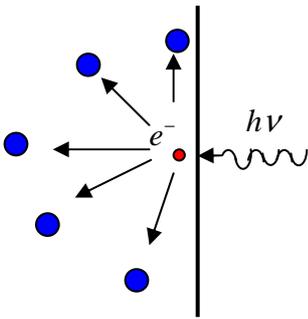
- Aquí vuelve a aparecer Einstein en escena. Con estos datos, elaboró en 1905 una teoría muy simple del efecto fotoeléctrico, pero que avanzaba un paso más frente a la hipótesis de Planck. Esta teoría le valió ganarse el premio Nobel.

- Postuló lo siguiente. Según hemos visto, de acuerdo con la hipótesis de Planck, cuando una fuente de radiación (cf. clase 11) emite radiación electromagnética, lo hace pasando de un nivel energético $E_n = nh\nu$ a un nivel $E_{n-1} = (n-1)h\nu$, y por lo tanto, el contenido energético transferido a la radiación electromagnética de frecuencia ν es justamente $h\nu$. Ahora bien, la fuente no emite una onda sino un “paquete” de energía electromagnética con un contenido energético $h\nu$. Este paquete de energía inicialmente está localizado en una pequeña región del espacio, y permanece localizado cuando se aleja de la fuente con velocidad c , en lugar de extenderse en la forma característica de las ondas en movimiento. Supuso que, en el proceso fotoeléctrico, se absorbe completamente dicho paquete de

energía por algún e^- del emisor. Es decir, la interacción entre el e^- y la radiación se produce como un choque de partículas.

Para Einstein, entonces, el significado de la frecuencia de la radiación no es tanto la frecuencia de los campos oscilantes, sino una medida de la energía de estos paquetes. Hoy día, a estos paquetes de energía electromagnética se los llama *cuantos* o *fotones*. De acuerdo a esto, aquellos fotones con $\nu < \nu_o$ no tienen suficiente energía para remover e^- .

- Con este mecanismo:



El e^- absorbe $h\nu$ (es decir, aumenta su energía en $h\nu$). Para poder escapar del material, el e^- debe:

- llegar hasta la superficie del material \rightarrow “gasta” ΔE
- cuando el e^- llega a la superficie, debe superar las fuerzas atractivas de los núcleos positivos cerca de la superficie (hay un desbalance entre la atracción que experimenta hacia el interior del material y hacia fuera de él, ya que en el exterior, a lo sumo hay un

gas diluido o vacío). Esto actúa como una barrera de potencial que “cierra” el material. A esta barrera de potencial se la llama “*función trabajo W*”.

- Entonces, la energía cinética con la que los e^- escapan del material es:

$$T = h\nu - \Delta E - W$$

Por lo tanto, los más energéticos serán los que se encontraban en la superficie del material, es decir, aquellos tales que $\Delta E = 0$. Para estos:

$$T_{MÁX} = h\nu - W$$

Si esto es así, entonces, el potencial frenador, de acuerdo a (1) será una función lineal de la frecuencia:

$$eV_o = T_{MÁX} \Rightarrow V_o = V_o(\nu) = \frac{h}{e}\nu - \frac{W}{e}$$

Efectivamente, se comprueba que la pendiente de la recta $V_o(\nu)$ (ver gráfico) es $a = \frac{h}{e}$ y la ordenada al

origen $b = -\frac{W}{e}$.

- De acuerdo a esta teoría, entonces a la I de la radiación se la relaciona con el número de fotones, por lo que luz de baja intensidad, disminuye la corriente porque hay menos fotones con los que interactuar.
- Todo cierra, todo muy lindo, pero ... Se vuelve a la vieja pregunta: partículas u ondas? Y si son partículas..., qué hacemos con los fenómenos ondulatorios?

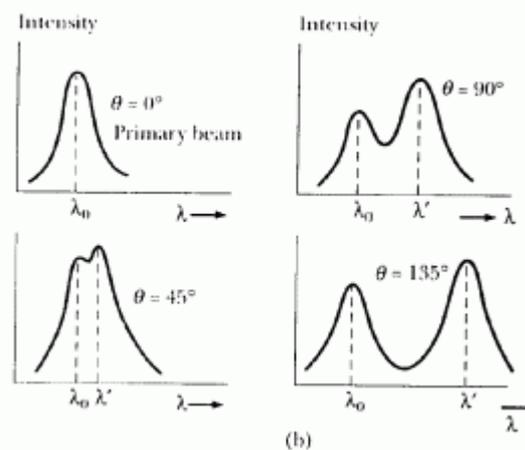
-----⊗-----

Efecto Compton

El efecto Compton fue descubierto por Compton (obvio) en 1923 y es otra forma en que la radiación electromagnética interactúa con los e^- . Cuando un haz de rayos X de longitud de onda λ_0 es dispersado un ángulo θ al enviarlo a través de una lámina metálica, la radiación dispersada tiene una longitud de onda $\lambda > \lambda_0$, que depende del ángulo de dispersión, es decir, $\lambda = \lambda(\theta)$.

Los rayos X son radiación electromagnética de longitudes de onda $10^{-2} \leq \lambda \leq 10^2$ (Å). Típicamente, $\lambda \cong 0.71$ Å. Por lo tanto, de acuerdo a la sección anterior, es radiación mucho más energética que la radiación UV. Por ese motivo, el efecto Compton se estudia como *la interacción entre un fotón y un e^- libre*, ya que el e^- solo necesita una pequeña parte de la energía del fotón para liberarse.

Si se representa la intensidad I de la radiación dispersada e incidente en función de λ , para distintos ángulos de dispersión:



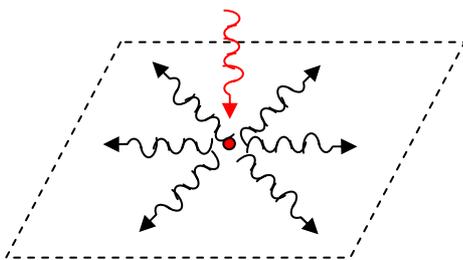
Por supuesto, siempre existe un ancho de banda tanto en el haz incidente como en el dispersado.

- Veamos cuál sería la explicación clásica.

La luz incidente provee un campo eléctrico oscilante

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \sin \omega t$$

que hace oscilar al e^- . Como es una carga acelerada, el e^- irradia a su vez simétricamente en el plano perpendicular a la dirección de la radiación incidente:



Como resultado, el impulso neto irradiado por el e^- en el plano es nulo \Rightarrow el haz incidente va transfiriendo al e^- todo el impulso que pierde. El e^- así es acelerado, por lo que, a medida que el e^- gana velocidad, se produce un corrimiento Doppler de la radiación emitida.

Se puede demostrar (no es nuestro objetivo demostrarlo) que dicho corrimiento Doppler es:

$$\lambda - \lambda_o \cong 2\lambda_o \frac{v}{c} \text{sen}^2 \frac{\theta}{2} = 2\lambda_o \frac{W}{mc^2} \text{sen}^2 \frac{\theta}{2}$$

donde W es la energía que la onda incidente va transfiriendo al e^- . De acuerdo a la teoría clásica, este corrimiento Doppler debería aumentar con el tiempo, a medida que la partícula gana energía. Esto significa que todos los valores (o, al menos, un amplio rango) posibles de λ deberían poder observarse en la radiación dispersada, si se cambia la intensidad de la radiación incidente o el tiempo de exposición. Experimentalmente se comprueba que se observa un único valor de λ , independientemente de la intensidad y el tiempo. Esto significa que el proceso de transferencia de energía e impulso no puede ser continuo, como indica la teoría clásica, sino discontinuo.

- Vamos, entonces, a tratar esta interacción directamente como el choque (\equiv interacción que dura un tiempo muy corto) entre un fotón y un e^- . Como es una interacción en la que hay energías muy altas involucradas (el fotón es muy energético) para las partículas, tenemos que tratarlo como un choque relativista. Para eso, recordemos (o aprendamos) algunas ecuaciones relativistas y del electromagnetismo (el electromagnetismo, como está basado en las ecuaciones de Maxwell, que son empíricas, es relativista *per se*):

- Veamos un poco de electromagnetismo clásico> Las ondas electromagnéticas, no solo llevan energía sino también impulso lineal (no importa si no lo vieron antes):

$$\vec{p} = \frac{1}{4\pi c} \int \vec{E} \times \vec{B} \, dV \quad \text{en unidades gaussianas.}$$

Como $\vec{E} \perp \vec{B} \Rightarrow \vec{E} \times \vec{B} \parallel \vec{k}$ y, además, $|\vec{E}| = |\vec{B}|$ (en las unidades que estamos usando), por lo que:

$$|\vec{E} \times \vec{B}| = |\vec{E}||\vec{B}| = E^2 \cong \frac{E^2 + B^2}{2}$$

Como la energía es:

$$E = \frac{1}{8\pi} \int (E^2 + B^2) dV \Rightarrow \boxed{\vec{p} = \frac{E}{c} \hat{k}}$$

- Veamos ahora algunas relaciones relativistas.

Para una partícula con masa en reposo m_o , que se está moviendo con velocidad \vec{v} :

$$\left. \begin{aligned} E &= \gamma m_o c^2 \\ \vec{p} &= \gamma m_o \vec{v} \end{aligned} \right\} \text{con } \gamma = \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-\frac{1}{2}}; \text{ si la partícula está en reposo, aún tiene energía } E_o = m_o c^2. \text{ Esta energía}$$

es la que tiene por el solo hecho de tener m_o .

Existe, además, una relación que liga la energía y el impulso de una partícula:

$$E = c\sqrt{p^2 + m_o^2 c^2}$$

Esto es válido también para partículas sin masa en reposo. En ese caso:

$$E = pc$$

Para el fotón (partícula sin masa en reposo):

$$E = h\nu$$

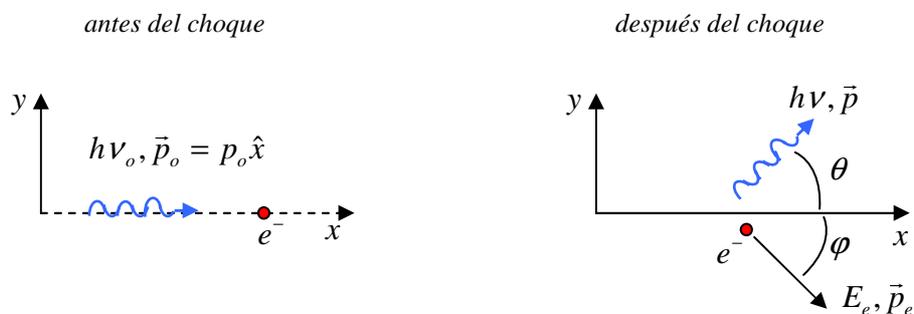
$$\vec{p} = \frac{E}{c} \hat{k} = \frac{h\nu}{c} \hat{k} = \frac{h}{\lambda} \hat{k} = \frac{h}{2\pi} \vec{k}$$

La constante $\frac{h}{2\pi}$ se la llama "h barra", se denota: \hbar y vale $\hbar = 1.05457 \times 10^{-27} \text{ erg} \times \text{s}$

Noten cómo la relación entre la energía y el impulso es la misma para una onda electromagnética según el electromagnetismo clásico, y para un fotón (o cualquier partícula con $m_0 = 0$). Les dije que las ecuaciones electromagnéticas son relativistas.

Estas son las ecuaciones que vamos a usar para nuestro choque relativista. Además tenemos que saber que, en el marco de la relatividad especial, en todos los choques no solo se conserva el impulso sino también la energía.

- Vamos a pararnos en el sistema de referencia en el que el e^- está inicialmente en reposo:



➤ Por conservación de la energía:

$$1) h\nu_o + m_0c^2 = h\nu + \gamma m_0c^2 = h\nu + E_e$$

➤ Por conservación del impulso:

$$x) \frac{h\nu_o}{c} = \frac{h\nu}{c} \cos \theta + p_e \cos \varphi$$

$$y) 0 = \frac{h\nu}{c} \text{sen} \theta - p_e \text{sen} \varphi$$

Reordenando, elevando al cuadrado y sumando x) e y):

$$\left(\frac{h\nu_o}{c} - \frac{h\nu}{c} \cos \theta \right)^2 + \left(\frac{h\nu}{c} \text{sen} \theta \right)^2 = p_e^2 (\cos^2 \varphi + \text{sen}^2 \varphi)$$

$$\left(\frac{h\nu_o}{c} \right)^2 + \left(\frac{h\nu}{c} \cos \theta \right)^2 + \left(\frac{h\nu}{c} \text{sen} \theta \right)^2 - \frac{2h^2\nu_o\nu}{c^2} \cos \theta = p_e^2 = \frac{E_e^2}{c^2} - (m_0c)^2$$

$$\text{De 1): } E_e = h\nu_o - h\nu + m_0c^2$$

$$\Rightarrow \frac{E_e^2}{c^2} = \frac{(h\nu_o - h\nu + m_0c^2)^2}{c^2} = \left(\frac{h\nu_o}{c} - \frac{h\nu}{c} + m_0c \right)^2$$

Igualando:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{h\nu_o}{c}\right)^2 + \left(\frac{h\nu}{c}\cos\theta\right)^2 + \left(\frac{h\nu}{c}\text{sen}\theta\right)^2 - \frac{2h^2\nu_o\nu}{c^2}\cos\theta = \\ & = \left(\frac{h\nu_o}{c}\right)^2 + \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 + (m_o c)^2 - \frac{2h^2\nu_o\nu}{c^2} + \frac{2h\nu_o}{c}m_o c - \frac{2h\nu}{c}m_o c - (m_o c)^2 \\ & \Rightarrow \frac{2h^2\nu_o\nu}{c^2}(1 - \cos\theta) = 2hm_o c\left(\frac{\nu_o}{c} - \frac{\nu}{c}\right) \end{aligned}$$

En función de λ :

$$\frac{h^2}{\lambda_o\lambda}(1 - \cos\theta) = hm_o c\left(\frac{1}{\lambda_o} - \frac{1}{\lambda}\right) = \frac{hm_o c(\lambda - \lambda_o)}{\lambda\lambda_o}$$

$$\text{Además: } 1 - \cos\theta = 1 - \cos\left(\frac{\theta}{2} + \frac{\theta}{2}\right) = 1 - \cos^2\frac{\theta}{2} + \text{sen}^2\frac{\theta}{2} = 1 - 1 + \text{sen}^2\frac{\theta}{2} + \text{sen}^2\frac{\theta}{2} = 2\text{sen}^2\frac{\theta}{2}$$

Con lo que:

$$\boxed{(\lambda - \lambda_o) = \frac{2h}{m_o c}\text{sen}^2\frac{\theta}{2}} \quad (\text{cf. ec.(2)})$$

A $\frac{2h}{m_o c}$ se lo llama *longitud de onda Compton*.

- Notar que, en este caso, el e^- no puede absorber totalmente el fotón, pues, en ese caso:

$$h\nu_o + m_o c^2 = \gamma m_o c^2$$

$$h\frac{\nu_o}{c} = \gamma m_o v$$

Como no hay fotón dispersado, el e^- tiene que salir en la misma dirección de incidencia del fotón.

$$(\gamma - 1)m_o c = \gamma m_o v \Rightarrow \sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2} = 1 - \frac{v}{c} \Rightarrow v = 0$$

Esto es absurdo, pues, entonces, $\nu_o = 0$.

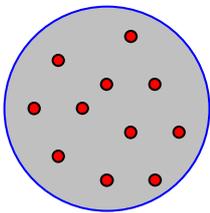
Clase 13: Modelos atómicos – Teoría de Bohr

Fue como si el suelo que nos sostenía se hubiera esfumado y nada pudiera, en ausencia de todo fundamento sólido, erigirse.

Albert Einstein

La emisión de e^- por una sustancia (por ej., el efecto fotoeléctrico) mostraba la presencia de partículas cargadas negativamente en los átomos. Como, en su estado normal, la materia es neutra, la conclusión era que los átomos debían contener una carga positiva de igual magnitud a la que los e^- poseen. Y como la masa de los átomos es mucho mayor que la de los e^- , entonces se supuso que la mayor parte de la materia tenía que estar asociada a la $q > 0$.

El primer modelo se debe a Thomson:

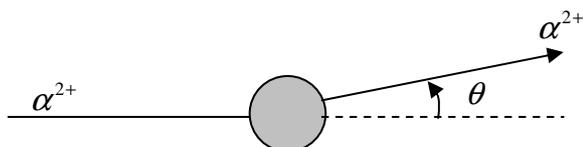


Este modelo presentaba una esfera de carga positiva, distribuida uniformemente, de radio $R \approx 1 \text{ \AA}$. Como los e^- se repelen entre sí, debían estar uniformemente distribuidos.

Por su apariencia, se lo llamó el modelo del *budín de pasas*.

Este modelo fue rápidamente abandonado, ya que experimentos de Rutherford basados en la dispersión (\equiv scattering) de partículas α por átomos, mostraban que la $q > 0$ debía estar concentrada en una región mucho menor.

Las partículas α (α^{2+}) son átomos de He doblemente ionizados ($2p^+ + 2n^0$), es decir, núcleos de He. En un experimento de scattering se bombardea un blanco de algún material con un haz de partículas (en este caso, partículas α^{2+}) y se estudian los ángulos de desviación. Como la materia tiene grandes espacios vacíos, muchas de las partículas pasan sin desviarse, pero las que interactúan con los átomos, sufren desviaciones debido a la repulsión electrostática. El experimento de dispersión de Rutherford tuvo como consecuencia el descubrimiento del núcleo atómico. La experiencia original se basó en la dispersión de partículas α^{2+} y partículas β (electrones e^-), al atravesar una delgada lámina de oro (delgada para eliminar la posibilidad de choques múltiples).



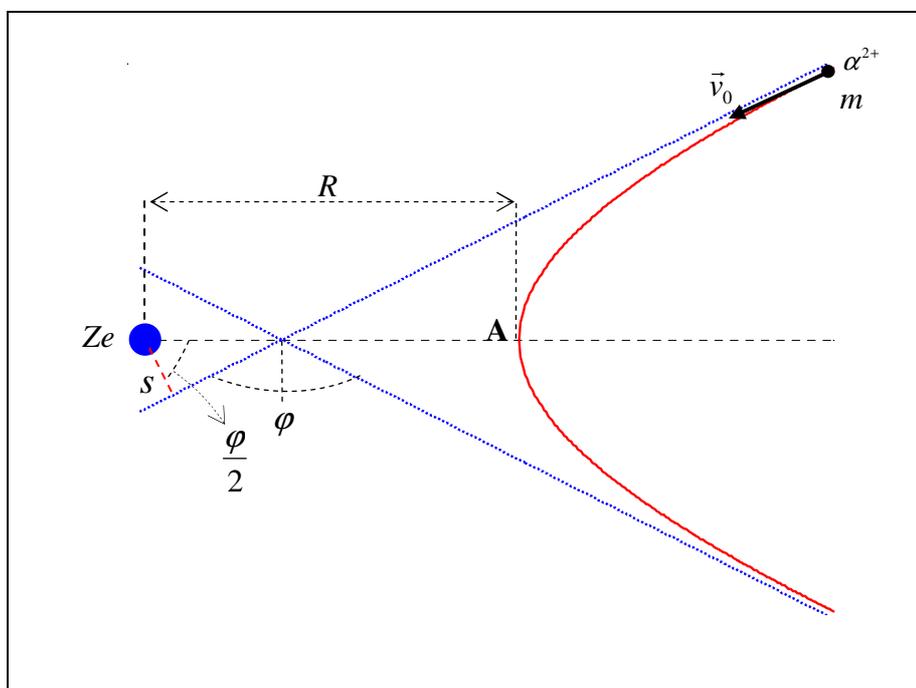
Con el modelo de Thomson se predecían ángulos de dispersión muy chicos respecto de los experimentales. Esto se entiende ya que, como la carga positiva en este modelo ocupa una región del espacio muy grande, la partícula α^{2+} , también positiva, comienza a desviarse demasiado pronto.

Para solucionar el problema que presentaba el modelo de Thompson, Rutherford concibió su modelo reduciendo el espacio ocupado por la carga positiva, y ubicando a la carga negativa distribuida a una distancia $R \approx 1 \text{ \AA}$.

- *Dispersión de Rutherford*

Con el modelo de Rutherford, la partícula α^{2+} podía acercarse mucho al núcleo positivo, antes de que la fuerza repulsiva de este la obligue a desviarse, y esta fuerza es suficientemente intensa como para que la partícula α^{2+} sufra una desviación considerable. Vamos a ver cuál es el resultado teórico del experimento de scattering con este modelo, teniendo en cuenta que, cerca del núcleo, la partícula α^{2+} se encuentra suficientemente alejada de estos como para poder despreciar la interacción con ellos.

Supongamos una partícula α^{2+} , de masa m y carga $2e$ ($e > 0$), que se acerca a un núcleo de gran masa, M , y carga Ze . La interacción entre ambos es electrostática y repulsiva. Por simplicidad, vamos a considerar un núcleo puntiforme.



Llamemos R a la distancia de máxima aproximación de α^{2+} al núcleo Ze , y s al *parámetro de impacto*, es decir, a la distancia perpendicular desde el núcleo hasta la extrapolación en línea recta de la parte inicial de la trayectoria de α^{2+} . En este caso, vamos a suponer conocida la trayectoria de α^{2+} y a encontrar esta distancia R de máximo acercamiento y el ángulo de dispersión φ .

Este es otro típico problema de dos partículas interactuantes, por lo que consideraremos el movimiento del CM y el de la partícula ficticia de masa igual a la masa reducida μ del sistema. Sin embargo, como $M \gg m$ (el número másico del Au es $A=197$; para α^{2+} , $A=4$), la posición del CM *prácticamente* coincide con la del núcleo, y la masa reducida $\mu \cong m$, por lo que resolver para la partícula ficticia es *prácticamente*, encontrar la trayectoria de la partícula α^{2+} . La trayectoria de la partícula ficticia, como así la de α^{2+} , es una hipérbola.

El potencial de interacción resulta:

$$V(r) = \frac{2Ze^2}{r}$$

- Escribamos las magnitudes conservadas en la distancia de máximo acercamiento:

1) Inicialmente:

$$\vec{L}_{CM} = \mu \vec{r} \times \dot{\vec{r}} = \mu(\vec{r}_{\perp} + \vec{r}_{\parallel}) \times \vec{v}_0 = \mu r_{\perp} v_0 \hat{n}$$

$$\text{donde } \begin{cases} \vec{r}_{\parallel} \equiv \text{componente de } \vec{r} \parallel \vec{v}_0 \\ \vec{r}_{\perp} \equiv \text{componente de } \vec{r} \perp \vec{v}_0 \\ \hat{n} \equiv \text{versor normal al plano del movimiento} \end{cases}$$

Notemos que $\vec{r}_{\perp} = s \hat{r}_{\perp}$; por lo tanto:

$$\vec{L}_{CM} = \mu s v_0 \hat{n} = L \hat{n} \quad (1)$$

La energía es totalmente cinética, ya que el α^{2+} se encuentra muy lejos del núcleo ($r \rightarrow \infty$):

$$H = \frac{1}{2} \mu v_0^2 = E \quad (2)$$

2) En el punto de máximo acercamiento (A):

$$\vec{L}_{CM} = \mu R v_A \hat{n} \quad (3)$$

$$H = \frac{1}{2} \mu v_A^2 + \frac{2Ze^2}{R} \quad (4)$$

Entonces, igualando (1) con (3) y (2) con (4):

$$\mu s v_0 = \mu R v_A \Rightarrow v_A = \frac{s}{R} v_0$$

$$\frac{1}{2} \mu v_0^2 = \frac{1}{2} \mu v_A^2 + \frac{2Ze^2}{R}$$

$$\frac{1}{2} \mu v_0^2 = \frac{1}{2} \mu \left(\frac{s}{R} \right)^2 v_0^2 + \frac{2Ze^2}{R}$$

de donde:

$$R = \frac{2Ze^2}{\mu v_0^2} + \sqrt{\left(\frac{2Ze^2}{\mu v_0^2} \right)^2 + s^2} \quad (R > 0)$$

En función de los valores de la energía y del impulso angular, E y L :

$$\begin{aligned} R &= \frac{Ze^2}{E} + \sqrt{\left(\frac{Ze^2}{E} \right)^2 + s^2} = \\ &= \frac{L^2}{\mu^2 E} + \sqrt{\left(\frac{L^2}{\mu^2 E} \right)^2 + \frac{2Ze^2}{E}} \end{aligned}$$

Por otra parte, el núcleo está en el foco de la hipérbola y existe una relación geométrica entre la distancia al foco (R), el ángulo de desviación φ :

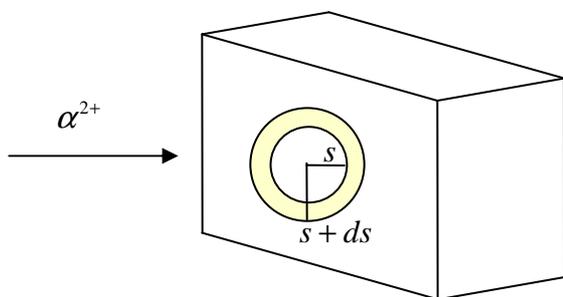
$$\text{tg } \frac{\varphi}{2} = \frac{R}{2s} = \frac{\frac{L^2}{\mu^2 E} + \sqrt{\left(\frac{L^2}{\mu^2 E} \right)^2 + \frac{2Ze^2}{E}}}{2s}$$

La trayectoria de α^{2+} está fijada por los valores de E y L :

\Rightarrow Cuanto más energético es α^{2+} , mayor es su penetración (es decir, menor es R) y mayor es la desviación φ .

\Rightarrow Cuanto mayor es el impulso angular (a igual velocidad inicial, es decir, variando solo el parámetro de impacto s), menor es la penetración (es decir, mayor es R) y menor es la desviación φ .

- El ángulo de dispersión depende del parámetro de impacto. Si el parámetro de impacto está entre $(s, s + ds)$, entonces el ángulo de dispersión va a estar entre $(\varphi, \varphi + d\varphi)$. Entonces, si quiero calcular el número de partículas dispersadas entre $(\varphi, \varphi + d\varphi)$, $dn(\varphi)$, esto es equivalente a calcular el número de partículas entre $(s, s + ds)$. Supongamos que ρ es el número de núcleos por cm^3 , y b el espesor de la lámina. Sea A su área. En cada núcleo vamos a centrar un anillo de ancho ds , por donde van a pasar las partículas.



El número de núcleos (y, por lo tanto, de anillos) es:

$$\rho dA \text{ y su área: } a = 2\pi s ds$$

La probabilidad $g(s)ds$ de que una partícula α^{2+} pase a través de alguno de los anillos es igual a:

$$(\text{área total cubierta por los anillos})/(\text{área total de la lámina})$$

Entonces:

$$g(s)ds = \frac{\rho dA \times 2\pi s ds}{A}$$

$$\text{Pero } s = \frac{1}{2} R \cot \varphi \Rightarrow |ds| = \frac{1}{4} \frac{R}{\sin^2 \varphi} d\varphi$$

Con lo que la probabilidad es:

$$g(s)ds = \frac{dn(\varphi)}{n} = \rho b \times 2\pi \frac{1}{8} R \frac{\cot \varphi}{\sin^2 \varphi} d\varphi$$

$$\boxed{\frac{dn(\varphi)}{n} = \frac{\pi}{4} \rho b \times R \frac{\cos \varphi}{\sin^3 \varphi} d\varphi}$$

-----⊗-----

El modelo atómico de Rutherford reproducía la dispersión de partículas α^{2+} razonablemente bien. Sin embargo, subsistía un problema, Dijimos que Rutherford ubicó a los e^- a una distancia de aproximadamente 1\AA del núcleo. Hay dos maneras de ubicar ese conjunto de partículas negativas alrededor del núcleo:

- 1) Si los e^- están quietos respecto del núcleo, efectivamente existe una configuración de equilibrio para un conjunto de Z cargas negativas ($-e$) alrededor de una carga positiva $+Ze$. El problema es

que se trata de una configuración de equilibrio inestable, por lo que la más pequeña perturbación haría que los e^- colapsaran en el núcleo.

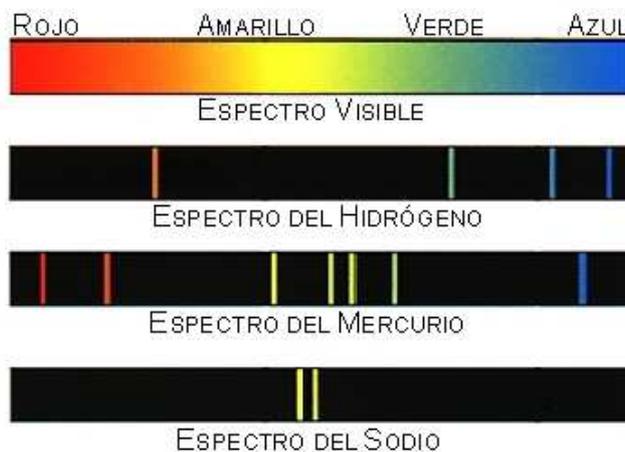
- Hagamos orbitar a los e^- alrededor del núcleo. Entonces, son cargas aceleradas y, como bien sabemos, las cargas aceleradas irradian, por lo que, irían perdiendo energía y ... colapsarían en el núcleo.

Cualquiera de las dos soluciones nos conduce a materia inestable. Y sabemos que la materia es estable.

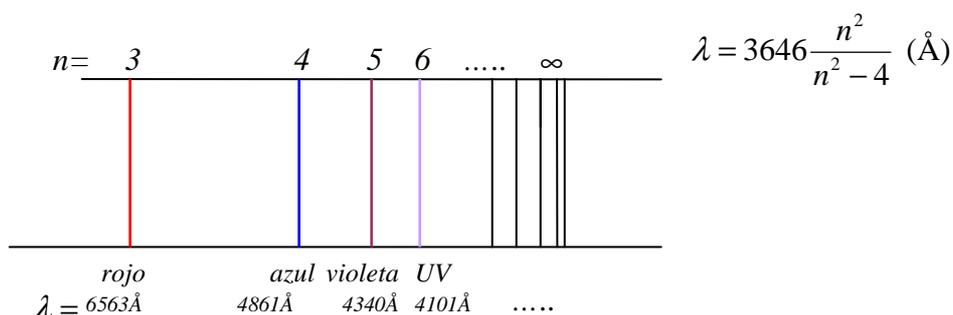
- El problema de la estabilidad atómica condujo a la formulación de una teoría simple de la estructura del átomo, formulada por Niels Bohr en 1913. Y, entre otras cosas, también pudo explicar el espectro de la radiación electromagnética emitida por ciertos átomos:

El problema de los espectros atómicos

Si se hace pasar una descarga eléctrica o llama por un gas (vale decir, le entregamos energía), los átomos adquieren energía que es mayor que en el estado normal. Al regresar al estado normal, los átomos ceden ese exceso de energía, emitiendo radiación electromagnética. Si se analiza el espectro con, por ejemplo, un prisma o una red de difracción, en lugar de una banda continua de colores, aparecen tan solo líneas paralelas y aisladas de determinados colores (imágenes de la rendija el espectrómetro), separadas según un ángulo que depende de la longitud de onda de la radiación propia de la línea. Este conjunto de longitudes de onda se denomina el *espectro atómico* y es propio de cada elemento/sustancia y, por lo tanto, constituye una especie de “huella dactilar” que lo identifica.



En el caso del H, el espectro es relativamente sencillo. Balmer mostró empíricamente en 1885, que las 9 líneas conocidas en ese entonces para H se podían describir como:



En función del número de onda, Rydberg encontró que esta serie responde a la siguiente

$$\text{expresión: } k = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \text{con } n > 2$$

y $R_H = 109677.576 \text{ cm}^{-1} \equiv \text{cte de Rydberg}$

En general, se encontraron series de líneas que respondían a:

$$k = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \text{con } n > m$$

Así, se encontraron las siguientes líneas para el H (y siguen...)

Lyman	UV	$m = 1$	$n \geq 2$
Balmer	casi UV- visible	$m = 2$	$n \geq 3$
Paschen	IR	$m = 3$	$n \geq 4$
Brackett	IR	$m = 4$	$n \geq 5$
Pfund	IR	$m = 5$	$n \geq 6$

Además, se determinó el *principio de Rydberg-Ritz*:

Si en un espectro aparecen dos líneas de frecuencias ν_1 y ν_2 , es común encontrar que también aparecen $(\nu_1 + \nu_2)$ y $|\nu_1 - \nu_2|$.

• **Teoría del átomo de Bohr (1913-1915)**

Estas características del espectro atómico condujeron a Niels Bohr a enunciar una teoría para el átomo, (en realidad, solo para el átomo de H) basado en el modelo nuclear del átomo de Rutherford y la teoría de los cuantos de la radiación de Planck y Einstein (un nuevo eslabón en la cadena). Sus hipótesis se basaban en los siguientes postulados:

- 1) En un sistema atómico, un e^- se mueve en órbitas circulares bajo la influencia de la interacción coulombiana con el núcleo, y su movimiento es clásico. A estas órbitas las llamamos *estados estacionarios*.
- 2) En un estado estacionario no hay emisión de radiación (aunque eso sería de esperar de la electrodinámica clásica).
- 3) Toda emisión o absorción de radiación corresponde a transiciones entre dos estados estacionarios. La frecuencia de la radiación emitida es tal que:

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad \text{donde } E_i \equiv \text{energía de los estados estacionarios.}$$

4) De todas las órbitas posibles de acuerdo a la mecánica clásica, el e^- solo puede moverse en aquellas tal que el impulso angular de la órbita, l_n , vale:

$$l_n = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar \quad \text{con } n > 0 \in \mathbb{Z} \equiv \text{número cuántico} \quad \text{y } \hbar = 1.05450 \times 10^{-27} \text{ erg} \times \text{s}$$

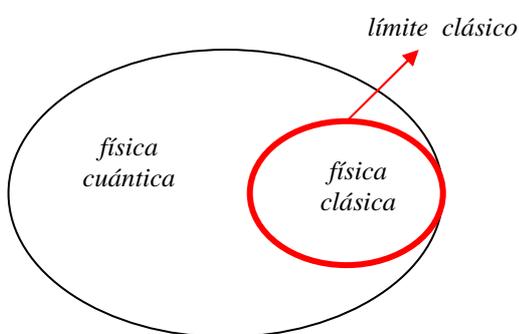
(noten que h y \hbar tienen unidades de impulso angular).

- Mezcla de física clásica y no clásica! Hay varios puntos controversiales. Por qué, en un *estado estacionario*, el e^- no emite? (por algo lo llama “estacionario”). Observen que, lo que propone Bohr es un conjunto discreto de órbitas *permitidas* (las que cumplen 4)) y de órbitas *prohibidas* (las que no cumplen 4)). Bohr “resuelve” (¿?) el problema de la estabilidad del átomo postulando la existencia de estos estados estacionarios. La emisión de radiación va asociada a un salto del sistema de un estado estacionario a otro, según la teoría de Planck. El 4^{to} postulado, que diferencia las órbitas permitidas de las prohibidas, está de acuerdo con la teoría de Planck sobre la energía de los osciladores. Noten que, en dichas órbitas estacionarias, el impulso angular está *cuantificado* y esto conduce a una cuantificación de la energía.

- El 4^{to} postulado, que aparece como bastante insólito, no fue, por decirlo de alguna manera, “sacado de la galera”. Responde, como vamos a ver ahora, a un principio que el mismo Bohr estableció, y que se llama:

- **Principio de correspondencia**

Sabemos que toda teoría tiene un cierto rango de validez. La física clásica aplica excelentemente a lo macroscópico y ese es su rango de validez (acababan de darse cuenta de que no explicaba todo), y estas nuevas ideas (llamémoslas, cuánticas) aplican bien a lo microscópico, donde la física clásica falla. Se podría decir que la física cuántica contiene a la física clásica, es decir, esta última es un caso particular de la primera. Ahora bien, todas las teorías deben empalmar suavemente para considerarlas válidas. Es decir, en el límite donde empieza el rango de validez de una, los resultados de ambas deben coincidir. Qué significa esto? Significa que, si con la teoría cuántica yo voy a valores macroscópicos de las magnitudes, tengo que recuperar los resultados clásicos. Esto es lo que se llama *moverse en el límite clásico*:



La pregunta fundamental para Bohr era, cómo determinar qué órbitas son permitidas y cuáles no. Obviamente, Bohr no tenía idea de cuáles eran las leyes que regían este universo “cuántico” (o sea, el de los átomos, las partículas, etc.), pero sí sabía cómo se comporta el universo macroscópico (es decir, el que está regido por las leyes clásicas). Entonces, hizo lo único que podía hacer. Su idea

fue la siguiente:

Calcular la frecuencia con la que irradia un e^- en el caso clásico, ν_{cl} , según las leyes de la electrodinámica clásica, y calcular la misma frecuencia desde un punto de vista cuántico, ν_q , pero moviéndose en el límite clásico (o sea, para valores grandes de las magnitudes), y pedir que:

$\nu_{cl} = \nu_q$ en el límite clásico

A partir de ahí, sacar conclusiones y cruzar los dedos para que esas conclusiones también sean válidas fuera del límite clásico (o sea, en el terreno de lo puramente cuántico). Se darán cuenta de que este método no es estrictamente ortodoxo, pues Bohr calcula un caso particular (en el límite clásico) y pide que el resultado sea válido en general (en el caso cuántico). Esto es lo que se llama el *principio de correspondencia*: me muevo en el caso particular del límite clásico y pido que las conclusiones valgan en general. La verdad es que, a veces funciona, a veces no. En este caso, funcionó.

- Entonces, supongamos un átomo hidrogenoide (o sea, un átomo con Z protones y un solo e^- , es decir, un átomo $(Z-1)$ veces ionizado-lo único importante es que tenga un solo e^-).

Clásicamente, planteando el problema de Coulomb para la interacción entre el núcleo (de carga Ze) y e^- , la energía y el impulso angular son:

$$\left. \begin{aligned} E &= \frac{1}{2} \mu (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2) - \frac{Ze^2}{r} \\ l &= \mu r^2 \dot{\theta} = \mu r v \end{aligned} \right\} \Rightarrow E = \frac{1}{2} \mu \dot{r}^2 + \underbrace{\frac{l^2}{2\mu r^2}}_{V_{ef}} - \frac{Ze^2}{r}$$

donde $\mu \equiv$ masa reducida del sistema (“casi” la masa del e^-) y nos paramos en el sistema CM (“casi” la posición del núcleo). Sabemos que este problema tiene como resultado órbitas que responden a las cónicas, pero solo nos interesan las órbitas circulares (por algo hay que empezar -para complicarlo, hay tiempo después).

En una órbita circular:

$$\left. \begin{aligned} E &= V_{ef}^{min} = V_{ef}(r_o) = -\frac{\mu}{2} \left(\frac{Ze^2}{l} \right)^2 \\ r_o &= \frac{l^2}{\mu Ze^2} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{v_o}{r_o} = \frac{l}{\mu r_o^2} = \frac{l}{\mu} \frac{(\mu Ze^2)^2}{l^4} = \frac{\mu (Ze^2)^2}{l^3} \quad (1)$$

Hasta aquí, los resultados de resolver el problema de Coulomb. Calculemos las frecuencias ν_{cl} y ν_q .

- 1) Clásicamente, el e^- va a emitir radiación electromagnética de la misma frecuencia con la que orbita:

$$\nu_{cl} = \frac{v_o}{2\pi r_o} = \frac{\mu (Ze^2)^2}{2\pi l^3} \quad (\text{de (1)})$$

- 2) Cuánticamente, la frecuencia de la radiación emitida va a corresponder al salto del e^- de una órbita permitida a la siguiente. Supongamos que estas órbitas están caracterizadas por valores de impulso angular l_1 y l_2 , tal que $l_2 = l_1 + \Delta l$:

$$v_q = \frac{\Delta E}{h} = -\frac{\mu}{2h} (Ze^2)^2 \left[\frac{1}{l_2^2} - \frac{1}{l_1^2} \right] = \frac{\mu}{2h} (Ze^2)^2 \left[\frac{l_2^2 - l_1^2}{l_1^2 l_2^2} \right]$$

Ahora nos vamos a mover en el límite clásico. Ahí, los valores de la magnitudes físicas son grandes (comparados con los cuánticos) y, entonces, la diferencia de los impulsos angulares de dos órbitas sucesivas tiene que ser muy chica, respecto de los valores de los impulsos angulares. O sea, si:

$$l_2 = l_1 + \Delta l \Rightarrow \Delta l \lll l_1 \quad (\text{por eso, clásicamente, las órbitas parecen un continuo})$$

Entonces:

$$v_q = \frac{\mu}{2h} (Ze^2)^2 \left[\frac{(l_1 + \Delta l)^2 - l_1^2}{l_1^2 (l_1 + \Delta l)^2} \right] = \frac{\mu}{2h} (Ze^2)^2 \left[\frac{l_1^2 + 2l_1 \Delta l + (\Delta l)^2 - l_1^2}{l_1^2 (l_1^2 + 2l_1 \Delta l + (\Delta l)^2)} \right] = \frac{\mu}{2h} (Ze^2)^2 \left[\frac{2l_1 \Delta l}{l_1^4} \right] = \frac{\mu (Ze^2)^2}{h} \frac{\Delta l}{l_1^3}$$

donde hemos despreciados infinitésimos de orden superior. Si ahora igualamos las dos frecuencias:

$$\frac{\mu (Ze^2)^2}{2\pi l_1^3} = \frac{\mu (Ze^2)^2}{h} \frac{\Delta l}{l_1^3} \Rightarrow \Delta l = \frac{h}{2\pi} \Rightarrow \boxed{\Delta l = \hbar}$$

Es decir, en el límite clásico la diferencia entre el impulso angular de dos órbitas permitidas sucesivas es $\Delta l = \hbar$ (por eso, clásicamente, las órbitas parecen un continuo).

Y ahora, el paso audaz. Si bien esto vale en el límite clásico, supongamos que es válido también en el terreno de lo cuántico. Entonces, los valores de impulso angular de las órbitas permitidas son:

$$\boxed{l_n = n\hbar}$$

que es lo que enuncia Bohr en su 4^{to} postulado. Esto es lo que se llama una *regla de cuantificación* (o cuantización) y n se llama número cuántico (numera las órbitas). Noten que, como las órbitas circulares tienen un solo grado de libertad, me alcanza con cuantificar una sola magnitud física característica. Noten también que el límite clásico corresponde a números cuánticos muy grandes ($\hbar \approx 10^{-27} \text{ erg} \times \text{s}$; para llegar a valores clásicos, necesitamos un $n \gg \gg$)

- Con estos valores de impulso angular quedan también unívocamente determinados la energía y los radios de las órbitas permitidas:

$$\boxed{E_n = -\frac{\mu (Ze^2)^2}{2 n^2 \hbar^2}}$$

$$\boxed{r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{\mu Ze^2}}$$

-----⊗-----

Veamos algunas características de estos estados estacionarios.

- El radio más chico corresponde a $n = 1$. En el caso del átomo de H ($Z = 1$), se lo llama *radio de Bohr*:

$$r_o = \frac{\hbar^2}{\mu Ze^2} = \frac{0.529177}{Z} \text{ \AA}$$

Es decir, $r_n = n^2 r_o$

(Habría que ver si no hay un error por relatividad. La velocidad máxima del e^- (correspondiente a la órbita mínima) es:

$$v_{m\acute{a}x} = \frac{\hbar}{\mu r_o} \cong 2.2 \times 10^8 Z \frac{cm}{s}$$

Es chica frente a c , salvo para valores grandes de Z .)

• La energía mínima corresponde al estado más estable y a este se lo llama *estado fundamental o normal*:

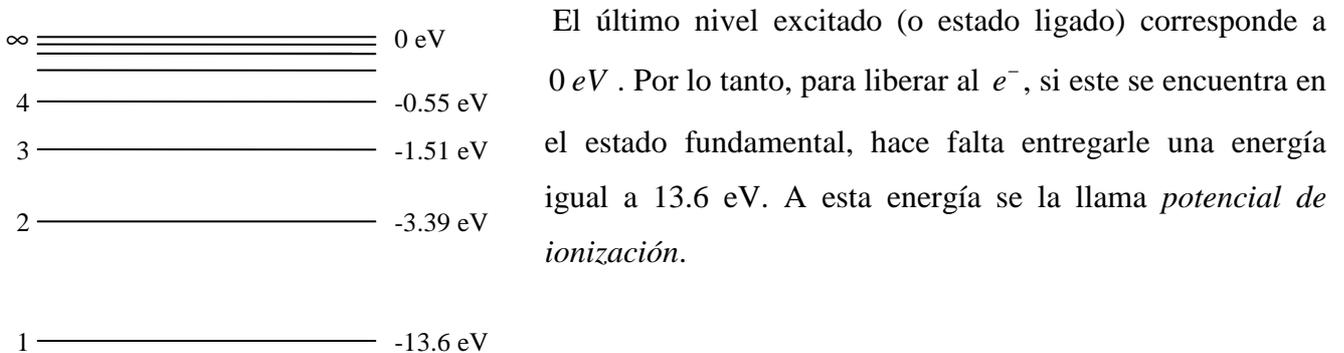
$$E_1 = -\frac{\mu (Ze^2)^2}{2 \hbar^2} \quad E_n = \frac{E_1}{n^2}$$

Para $Z = 1$: $E_1 = -21.7 \times 10^{-12} erg = -13.6 eV$

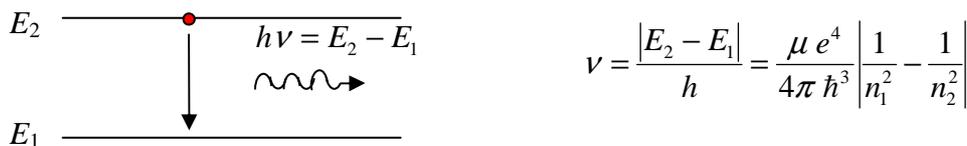
($1 eV = 1.60210 \times 10^{-12} erg$ es la energía que adquiere un e^- sometido a un potencial de $1 volt$).

Otra unidad de energía habitual es la unidad atómica de energía (ua): $1 ua = 27.21 eV \cong 1 Hartree$

Los estados siguientes se llaman *estados excitados*:



Al pasar de un estado a otro, el e^- del átomo de H emite un fotón de frecuencia:



Notemos que si $\begin{cases} E_2 - E_1 < 0 \Rightarrow \text{emisión} \\ E_2 - E_1 > 0 \Rightarrow \text{absorción} \end{cases}$

Si lo escribimos en función del número de onda $k = \frac{2\pi \nu}{c}$:

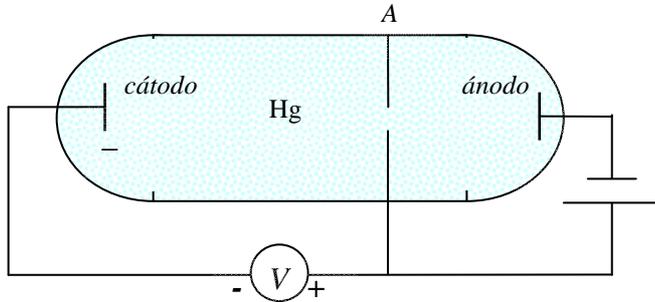
$$k = \frac{\mu e^4}{2c \hbar^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ con } n_2 > n_1 \text{ Esto se parece a las series espectroscópicas. En efecto:}$$

$$\frac{\mu e^4}{2c \hbar^3} \cong 109681 \text{ cm}^{-1} \text{ (cf. } R_H = 109677.576 \text{ cm}^{-1}) \text{ Una pegada! Pero no se emocionen ...}$$

- Notemos que solo puede ocurrir una transición de un estado a otro si se le entrega al e^- la diferencia de energía exacta entre dos niveles. Esto se demostró experimentalmente con la siguiente experiencia.

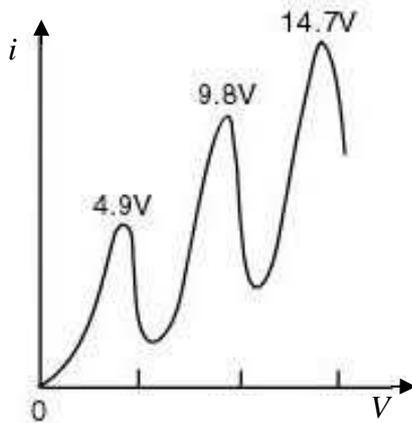
- **Experiencia de Franck y Hertz:**

En un tubo de rayos catódicos en el que había un gas de Hg, estudiaban la corriente de e^- que provenían de un cátodo caliente, en función del voltaje aplicado.



Se aceleran los e^- entre el cátodo y A; entre A y el ánodo, hay un potencial retardador. En el interior del tubo, se producen colisiones los e^- y los átomos de Hg.

La corriente de e^- en función del voltaje V aplicado que se obtuvo tiene la siguiente pinta:



La corriente disminuye abruptamente para $V = 4.9 \text{ v}$. Por qué?

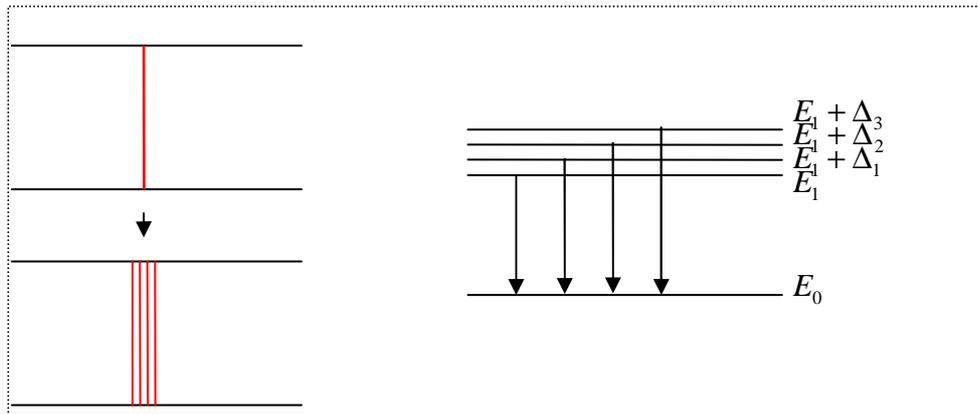
Una fracción considerable de e^- con esa energía excitan a los átomos de Hg, perdiendo su energía cinética y, por lo tanto, no pueden llegar al ánodo. Efectivamente, el Hg tiene su primer estado excitado a 4.9 eV , por lo que los e^- del Hg “aceptan” esa cesión de energía por parte de los e^- que chocan con ellos. Lo abrupto de la curva muestra que los e^- con $E < 4.9 \text{ eV}$ no pueden transferir su energía al Hg. Las otras caídas representan otras transferencias de E a otros estados excitados del Hg.

- Todo parece cerrar, pero ...

Clase 14: Cuantificación de Bohr-Sommerfeld – Las órbitas elípticas de Wilson y Sommerfeld - Reglas de selección.

La teoría de Bohr predice con gran precisión las líneas espectrales del H y del He⁺. Sin embargo, un análisis espectroscópico más refinado mostró estructura fina en dichas líneas espectrales. Esto es, con una mayor resolución de las líneas se vio que, en realidad, lo que antes se veía como una única línea espectral era, en realidad, todo un conjunto de líneas muy juntas:

Esto tenía que significar que, en vez de un único nivel de energía, tenía que haber varios niveles muy próximos:



Es decir, las energías tenían que ser del tipo:

$$E = E_{n_1} + \Delta E_{n_2}$$

es decir, depender de dos números cuánticos, de tal manera que, al nivel original, se le sumara una corrección que dependiera de un segundo número cuántico.

La conclusión a la que llegó Sommerfeld era bastante obvia. El modelo de Bohr solo contemplaba órbitas circulares. Las órbitas circulares tienen un solo grado de libertad, por lo que se tuvo que cuantificar una sola magnitud física y, por lo tanto, la energía depende de un único número cuántico. Qué falta en ese modelo? Las órbitas elípticas! Estas tienen dos grados de libertad, por lo que, evidentemente, van a aparecer dos números cuánticos, y la energía va a tener la dependencia correcta. Eso es lo que pensaba Sommerfeld ...

Esto presentaba un problema. Era un poco engorroso tener que “inventar” una regla de cuantificación cada vez que se tenía un grado de libertad más. Hacía falta una regla “general”. Y esto fue lo que hizo Sommerfeld.

- **Cuantificación de Bohr-Sommerfeld (o de la acción reducida)**

La idea para encontrar una regla de cuantificación general (es decir, que se pueda aplicar a cualquier grado de libertad) era buscar una función que, en el terreno cuántico, variara en forma discreta, y al pasar al límite clásico, fuera continua.

Supongamos un sistema con un único grado de libertad, que realiza un movimiento periódico no armónico. En ese caso, la frecuencia del movimiento ν va a depender de la energía:

$$v = v(E)$$

Sabemos que $\Delta E = h\nu = h\nu(E)$ en el límite clásico. La idea, entonces, es moverse en el límite clásico y, luego, por el principio de correspondencia, suponer que va a valer también en el límite cuántico.

Definamos la función:

$$J_n = \sum_{k=n'}^n \frac{\Delta E_k}{v(E_k)} + J_{n'} \quad \text{donde } n' \gg \gg \text{ (o sea, estamos en el límite clásico)}$$

Por definición, J_n cambia en h cuando n cambia en 1. En el límite clásico, $\Delta J_n \ll J_n$ y $\Delta E_k \ll E_n$.

Entonces $\Delta E_k \approx dE$ y $\sum \approx \int$

Con esto:

$$J(E) = \int_{E_0}^E \frac{dE'}{v(E')} + J(E_0) \quad (1)$$

Si derivamos esta función:

$$\frac{dJ}{dE} = \frac{1}{v(E)} = T(E) \quad \text{es decir, el período.}$$

Clásicamente, $J(E)$ es una función bien definida que toma valores continuos. Cuánticamente, toma solo valores discretos que difieren en h . Así que, esta es la condición general de cuantificación que necesitamos para cada grado de libertad. Notar, solamente, que tiene que ser un grado de libertad que varíe periódicamente.

Aunque este método de cuantificación es riguroso en el límite clásico, hay que tener cuidado porque estamos usando el principio de correspondencia y sabemos que, cuando vamos al límite cuántico puede fallar.

La expresión (1) no es muy práctica, así que vamos a encontrar una expresión de (1) que sí lo sea. Vamos a demostrar que (1) es la integral de acción reducida (o abreviada):

$$J = \oint p dq \quad (2)$$

donde q es una coordenada que varía periódicamente y $p \propto \dot{q} = \sqrt{2m(E - V(q))}$ es el impulso asociado (el signo \propto es porque puede haber alguna constante; eso no molesta a la deducción que sigue).

Si q es periódica, oscila entre dos límites que son función de la energía E , ie:

$$J = 2 \int_{a(E)}^{b(E)} dq \sqrt{2m(E - V(q))}$$

donde $a(E)$ y $b(E)$ son los puntos de retorno.

Si derivamos la función J :

$$\frac{dJ}{dE} = 2 \underbrace{\left[\sqrt{2m(E - V(q))} \right]_{q=b}}_{=0} \frac{db}{dE} - 2 \underbrace{\left[\sqrt{2m(E - V(q))} \right]_{q=a}}_{=0} \frac{da}{dE} + 2 \int_a^b \frac{d}{dE} \left[\sqrt{2m(E - V(q))} \right] dq$$

Los dos primeros términos son nulos porque evaluamos $V(q)$ en los puntos de retorno a y b . El último término:

$$\frac{dJ}{dE} = 2 \int_a^b \underbrace{\sqrt{\frac{m}{2(E-V(q))}}}_{\frac{1}{\frac{dq}{dt}}} dq \propto 2 \int_a^b \frac{dq}{\frac{dq}{dt}} = 2 \int_a^b dt = T$$

Entonces las funciones (1) y (2) tienen la misma derivada, por lo que son idénticas, salvo por una constante. Por lo tanto, la regla de cuantificación buscada es:

$$\boxed{\oint p_i dq_i = n_i h} \quad \text{donde} \quad \begin{cases} q_i \equiv \text{coordenada periódica} \\ p_i \equiv \text{impulso asociado a } q_i \\ n_i \equiv \text{número cuántico} \in \mathbb{Z}^+ \\ \oint \text{ sobre un período} \end{cases}$$

Esta cuantificación de la acción reducida se conoce como *cuantificación de Bohr-Sommerfeld*, y es lo que Sommerfeld y Wilson usaron en sus órbitas elípticas.

Es interesante ver que esta regla de cuantificación contiene a las que ya encontramos. Por ejemplo:

\Rightarrow *Oscilador armónico (Planck)*

En una dimensión, la coordenada que varía periódicamente:

$$x = x_o \text{sen}(\omega t)$$

Su impulso asociado:

$$p_x = m\dot{x} = mx_o \omega \cos(\omega t) \quad \text{y} \quad dx = x_o \omega \cos(\omega t) dt$$

Entonces:

$$\oint p dq = \int_0^{2\pi} mx_o^2 \omega^2 \cos^2(\omega t) dt = nh$$

Para un oscilador, $E = \frac{1}{2} m \omega^2 x_o^2$:

$$2E \int_0^{2\pi} \cos^2(\omega t) dt = \frac{2E}{\omega} \int_0^{2\pi} \cos^2 \theta d\theta = \frac{2E}{\omega} \pi = nh$$

$$\Rightarrow \boxed{E_n = n\hbar\omega = nh\nu}$$

y recuperamos el resultado de Planck.

• *Las órbitas elípticas de Wilson y Sommerfeld.*

En una órbita elíptica tenemos dos coordenadas que varían periódicamente. En polares, estas son r y θ .

Planteamos la regla de cuantificación para cada una de ellas:

$$1) \oint L d\theta = n_\theta h \quad (\text{el impulso asociado al ángulo es el impulso angular})$$

$$2) \oint p_r dr = n_r h$$

1) La primera es muy fácil. Como el impulso angular es constante de movimiento:

$$\oint L d\theta = L \int_0^{2\pi} d\theta = 2\pi L = n_\theta h \Rightarrow \boxed{L = n_\theta \hbar} \quad (\text{casualmente –o no tanto– la regla de cuantificación de Bohr})$$

2) La segunda es un poco más complicada:

$$\oint p_r dr = \oint \mu \dot{r} dr = n_r h \quad (\mu \equiv \text{masa reducida})$$

Suponemos ya conocido el resultado, así que las órbitas elípticas en polares son:

$$r = \frac{k}{1 + \varepsilon \cos \theta} \quad \text{con} \quad \begin{cases} k = \frac{L^2}{Ze^2 \mu} \\ \varepsilon^2 = 1 + \frac{2kE}{L^2} \equiv \text{excentricidad (recordar que } E < 0) \end{cases}$$

Entonces:

$$\dot{r} = -\frac{k\varepsilon \sin \theta}{(1 + \varepsilon \cos \theta)^2} \dot{\theta} \quad \text{y} \quad dr = -\frac{k\varepsilon \cos \theta}{(1 + \varepsilon \cos \theta)^2} d\theta$$

$$\Rightarrow \int p_r dr = \frac{\mu (k\varepsilon \cos \theta)^2}{(1 + \varepsilon \cos \theta)^4} \dot{\theta} d\theta = \frac{\varepsilon^2 \cos^2 \theta}{(1 + \varepsilon \cos \theta)^2} \underbrace{\frac{\mu k^2 \dot{\theta}}{(1 + \varepsilon \cos \theta)^2}}_L d\theta$$

Dividimos el integrando convenientemente pues el segundo factor es igual al impulso angular. Entonces:

$$\int p_r dr = \varepsilon^2 L \int_0^{2\pi} \frac{\cos^2 \theta d\theta}{(1 + \varepsilon \cos \theta)^2} = 2\pi L \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} - 1 \right) = n_r h \quad (\text{la integral está en tablas}) \quad (3)$$

Para seguir adelante, veamos algunas características de las elipses:

Los radios de la elipse son:

$$\left. \begin{array}{l} \text{mayor: } a = \frac{k}{1 - \varepsilon^2} \\ \text{menor: } b = \frac{k}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{a}{b} = \frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}}$$

Entonces, en (3):

$$\int p_r dr = 2\pi L \left(\frac{a}{b} - 1 \right) = n_r h$$

$$\left(\frac{a}{b} - 1 \right) 2\pi \hbar n_\theta = n_r h \Rightarrow \frac{a}{b} = \frac{n_r + n_\theta}{n_\theta} \equiv \frac{n}{n_\theta}$$

donde juntamos $n_r + n_\theta = n$ en un solo número cuántico n , ya que aparecen sumados.

Entonces:

$$\boxed{b = \frac{n_\theta}{n} a}$$

• Antes de seguir, vamos a ver qué valores pueden tomar estos dos números cuánticos:

$n_\theta = 0$ se excluye pues el e^- pasaría por el núcleo (corresponde a $b = 0$)

$n_\theta = n \Rightarrow a = b$ recuperamos las órbitas circulares de Bohr.

Si aumentáramos n_θ , lo único que conseguiríamos es intercambiar el radio menor con el mayor, o sea, obtendríamos las mismas elipses. Por lo tanto $n_\theta = 1, \dots, n$

• Veamos qué pasa con la energía:

$$\frac{a}{b} = \frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} = \frac{n}{n_\theta}$$

$$\frac{n}{n_\theta} = \frac{1}{\left(-\frac{2kE}{Ze^2}\right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{\left(-\frac{2L^2E}{\mu Z^2 e^4}\right)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\frac{n^2}{n_\theta^2} = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2L^2 E} = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2n_\theta^2 \underbrace{\hbar^2}_{L^2} E} \Rightarrow \boxed{E \equiv E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2}} \text{ Igual energía que para las órbitas de Bohr!}$$

Los radios mayor y menor resultan:

$$a_n = \frac{k}{1-\varepsilon^2} = \frac{L^2}{\mu Ze^2 \left(-\frac{2kE}{Ze^2}\right)} = \frac{n^2 \hbar^2}{\mu Ze^2} \text{ igualito a los radios de Bohr.}$$

$$b_{n_\theta n} = \frac{n_\theta n \hbar^2}{\mu Ze^2}$$

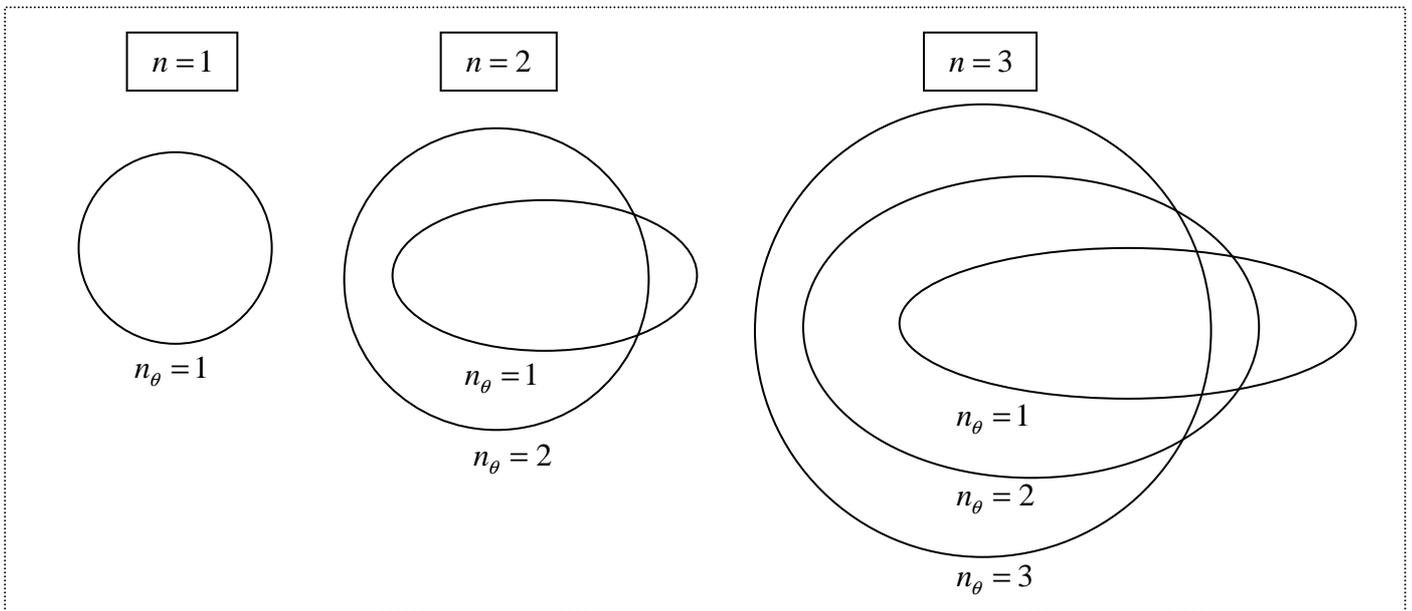
• La conclusión es que el planteo de órbitas elípticas no resuelve el problema de la estructura fina del espectro, porque se obtienen los mismos niveles de energía que había obtenido Bohr, que, además, dependen de un único número cuántico. En realidad, la estructura fina recién puede explicarse si se hacen correcciones relativistas (tema que vamos a ver casi al final del curso), en cuyo caso la energía resulta:

$$E_{n,n_\theta} = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} \left[1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{n_\theta} - \frac{3}{4n} \right) \right]$$

donde $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137} \equiv \text{cte de estructura fina}$. Esta constante tiene la hermosa propiedad de juntar ciertas magnitudes que, habrán visto, aparecen muy seguido en cuántica (con sus unidades) y no solo es adimensional (no nos tenemos que preocupar de las unidades) sino que tiene un valor muy fácil de recordar. Noten que la corrección a la energía es del orden $\frac{\Delta E}{E(\text{Bohr})} \approx 10^{-4} Z^2$, o sea que, comienza a ser importante para valores de Z grandes.

• Wilson y Sommerfeld no resolvieron la estructura fina, pero encontraron una característica bastante común: órbitas (estados) degenerados, es decir, diferentes estados con la misma energía:

• Para un determinado nivel E_n , vamos a tener n órbitas elípticas, es decir, tantas como valores de n_θ , que nos dan los radios menores para el mismo radio mayor. Decimos que la degeneración vale n .



-----⊗-----

Al comparar la estructura fina con las predicciones de la teoría se encontró que esta predecía demasiadas líneas (es decir, demasiadas transiciones posibles). Por esto, aplicando otra vez el principio de correspondencia, se llegó a limitar el número de transiciones posibles a $\Delta n_\theta = \pm 1$. Esto es lo que se llama una *regla de selección*.

- Como ejemplo, apliquemos el principio de correspondencia al átomo de Bohr, para encontrar la regla de selección de las transiciones.

Clásicamente, la frecuencia es:

$$v_{cl} = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{v}{2\pi r}$$

La velocidad v y el radio r introduciendo los valores de Bohr, son:

$$v = \frac{L}{\mu r} = \frac{n\hbar}{\mu r} \quad \text{y} \quad r = \frac{n^2 \hbar^2}{\mu Z e^2} \Rightarrow v_{cl} = \frac{\mu Z^2 e^4}{2\pi \hbar^3 n^3}$$

Según Bohr:

$$v_q = \frac{\mu Z^2 e^4}{4\pi \hbar^3} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (\text{cf. clase 13})$$

Si llamamos $n_f = n \pm \Delta n$ con $\Delta n \ll n$ pues nos movemos en el límite clásico

$$v_q = \frac{\mu Z^2 e^4}{4\pi \hbar^3} \left(\frac{n^2 - n_f^2}{n_f^2 n^2} \right) = \frac{\mu Z^2 e^4}{4\pi \hbar^3} \left(\frac{n^2 - n^2 \mp 2n\Delta n + \Delta n^2}{(n^2 \pm 2n\Delta n + \Delta n^2) n^2} \right) = \frac{\mu Z^2 e^4}{4\pi \hbar^3} \left(\frac{\mp 2n\Delta n}{n^4} \right) = \mp \frac{\mu Z^2 e^4}{2\pi \hbar^3} \frac{\Delta n}{n^3}$$

donde hemos despreciado infinitésimos de orden superior. Igualando:

$$v_{cl} = v_q$$

$$\frac{\mu Z^2 e^4}{2\pi \hbar^3 n^3} = \mp \frac{\mu Z^2 e^4}{2\pi \hbar^3} \frac{\Delta n}{n^3} \Rightarrow \boxed{\Delta n = \mp 1}$$

- Qué significa este resultado? De acuerdo a esto, si el electrón se encuentra en el nivel n de energía, solo puede hacer una transición al nivel $(n-1)$ o al nivel $(n+1)$. En el primer caso, se dice que el electrón se *desexcita*, mientras que en el segundo, se *excita*. Al desexcitarse, emite un fotón de energía $E_n - E_{n-1} = h\nu$. Esa frecuencia es la que se detecta como una línea en el espectro atómico.
- Por supuesto, debe tenerse en cuenta que esto es solo un ejemplo de la aplicación del principio de correspondencia, que no siempre da resultados confiables. Por otra parte, como vamos a ver, tanto el modelo de Bohr, como el de Wilson y Sommerfeld, no son el modelo real del átomo.

Clase 15: Teoría de De Broglie – Paquetes de ondas – Incerteza

Hagamos un corto resumen sobre las hipótesis que tenemos hasta ahora.

- El problema de los calores específicos de los sólidos y el de la radiación espectral del cuerpo negro mostraron que los osciladores materiales tienen su energía cuantificada:

$$E = nh\nu = n\hbar\omega \quad (\text{Planck-Einstein})$$

- La radiación espectral del cuerpo negro, a su vez, mostró que los osciladores de radiación también tienen su energía cuantificada de la misma manera.
- El estudio de la interacción de la radiación con la materia (efecto fotoeléctrico, efecto Compton) revela que:

➤ Toda la materia puede absorber energía de la radiación en cantidades $E = h\nu$

➤ La radiación electromagnética parece tener una naturaleza dual:

⇒ *corpuscular*, al interactuar con la materia: fotones o cuantos de radiación (Einstein)

⇒ *ondulatoria*, al propagarse: campo electromagnético propagándose en ondas (interferencia, difracción)

- El modelo atómico de Bohr muestra niveles de energía discretos para el e^- y estados *estacionarios*: el e^- no emite radiación en uno de esos estados (aunque clásicamente, debería hacerlo), y solo irradia (o absorbe energía) al pasar de un estado estacionario a otro.
- Las leyes físicas de conservación siguen siendo válidas.

Este cuerpo de ideas nuevas resultaba todavía “deshilvanado” e incompleto (hasta ahora, solo para sistemas periódicos y átomos con un solo e^-). Una mezcla rara de física clásica e hipótesis *ad hoc*, por lo que resultaba un poco incoherente. Y esto fue así hasta que apareció en escena Louis de Broglie (1924).

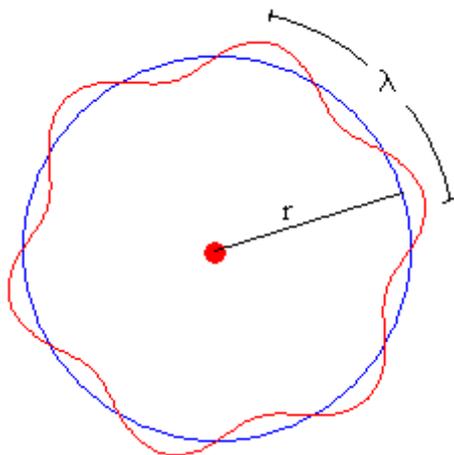
• Teoría de Louis de Broglie – Dualidad onda-partícula

Después de la teoría de Bohr-Sommerfeld, de Broglie (a la sazón, un estudiante de doctorado) se preguntó cómo la relación de Planck-Einstein $\Delta E = h\nu$, junto con la existencia de niveles discretos de energía, parecía implicar que cada nivel de energía estaba relacionado con una determinada frecuencia. Y, para colmo, la inexplicable circunstancia de que un e^- en uno de estos estados estacionarios no emite. La aparición de un conjunto discreto de frecuencias permitidas era, sin embargo, un fenómeno familiar en física clásica, en conexión, por ej., con ondas estacionarias. Pero estamos hablando de partículas (e^-)...

Con estas especulaciones, en palabras de él mismo, de Broglie, tuvo “una súbita inspiración”, que fue su tesis de doctorado:

La naturaleza es simétrica: la dualidad onda-partícula de la radiación electromagnética propuesta por Einstein se extiende a toda la naturaleza física. Si la radiación a veces se comporta como ondas y a veces como partículas, entonces la materia también tiene ese carácter dual, y las reglas de cuantificación en realidad, son condiciones sobre las ondas. De Broglie, de esta manera, especuló que las partículas

materiales estaban asociadas a fenómenos ondulatorios. Veamos a qué nos conduce esta hipótesis de de Broglie:



Supongamos una onda estacionaria a lo largo de una circunferencia. Para que la onda sea estacionaria debe cumplirse:

$$2\pi r = n\lambda \quad (1)$$

Consideremos las relaciones de la dualidad onda-partícula para un fotón:

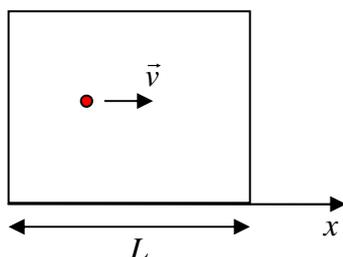
$$p = \hbar k = \frac{h}{\lambda} \quad \left(\lambda = \frac{2\pi}{k}\right)$$

Introduciendo esta relación en (1):

$$2\pi r = n \frac{h}{p} \Rightarrow \boxed{pr = L = n\hbar}$$

Ambas condiciones son equivalentes! Es decir, con esta hipótesis, por ejemplo, *el postulado de Bohr sobre la cuantificación del impulso angular es equivalente a una condición de onda estacionaria.*

La cuantificación de Bohr-Sommerfeld también conduce a relaciones para ondas estacionarias. Por ejemplo, supongamos una partícula en una caja, moviéndose hacia delante y hacia atrás (choca elásticamente con las paredes):



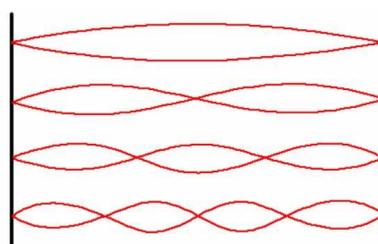
En un ciclo:

$$\oint p_x dx = \int_0^L mvd x + \int_L^0 m(-v) dx = 2mvL = nh$$

$$\Rightarrow p = \frac{nh}{2L} \quad \text{y} \quad E = \frac{p^2}{2m} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

La longitud de onda, entonces:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{2L}{n} \Rightarrow \boxed{n \frac{\lambda}{2} = L}$$



o sea, condición de ondas estacionarias.

- El postulado de de Broglie implicaba entonces una gran unificación entre la materia y la luz. Propuso así que la relación entre el impulso lineal y la longitud de onda de un fotón, así como la relación entre la frecuencia y la energía, también eran aplicables a las partículas materiales:

$$\left. \begin{array}{l} \lambda = \frac{h}{p} \\ \nu = \frac{E}{h} \end{array} \right\} \begin{array}{l} (\lambda, \nu) \equiv \text{propiedades de onda} \\ (p, E) \equiv \text{propiedades de partícula} \end{array}$$

Estas ondas asociadas a las partículas no eran electromagnéticas. Pero, entonces, qué eran? De Broglie especuló que las partículas materiales estaban asociadas con fenómenos ondulatorios “ocultos”, ie, no detectados. Es decir, la primera hipótesis fue que la materia estaba realmente formada por ondas. A estas ondas se las llamó *ondas piloto* u *ondas de materia*. Pero, si la materia estaba formada realmente por ondas, cómo se podían explicar las propiedades de partícula? Recordemos que, varios siglos antes, la luz parecía propagarse en línea recta, por lo que la primera teoría establecía que estaba formada por haces de partículas (Newton). Luego de detectar los fenómenos de interferencia y difracción, la teoría cambió y la luz pasó a ser considerada como ondas, pero estos fenómenos ondulatorios solo son apreciables a distancias comparables con su longitud de onda.

De Broglie argumentó que, si las ondas de materia existían, su longitud de onda debía ser tan corta que solo podemos observar su movimiento en promedio. Experimentos más sensibles deberían poder detectar fenómenos ondulatorios.

Supongamos, con de Broglie, que la materia está formada por ondas. Estas ondas deberían agruparse en un paquete de ondas. En ese caso, sería necesario que la velocidad de grupo de las ondas, v_g coincidiese con la velocidad v de la partícula, por ejemplo, un e^- libre:

La velocidad de grupo es:

$$v_g = \frac{d\omega}{dk}$$

Para una partícula libre:

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

Por la hipótesis de de Broglie:

$$p = \hbar k \quad \text{y} \quad E = \hbar \omega$$

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} = \frac{1}{2m\hbar} 2p \frac{dp}{dk} = \frac{p}{m} \Rightarrow \text{se cumple que } v_g = v$$

Pero, como $E = \frac{p^2}{2m}$,

$$\hbar \omega = \frac{(\hbar k)^2}{2m} \Rightarrow \omega = \frac{\hbar k^2}{2m} \Rightarrow \omega \text{ no es una función lineal de } k, \text{ por lo que esta onda es dispersiva! Eso}$$

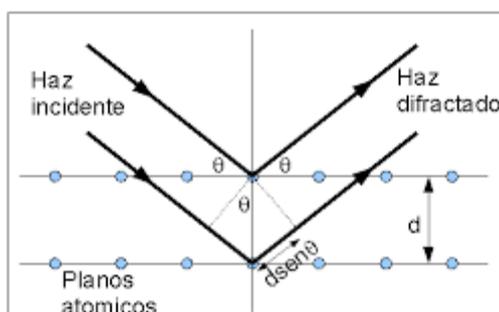
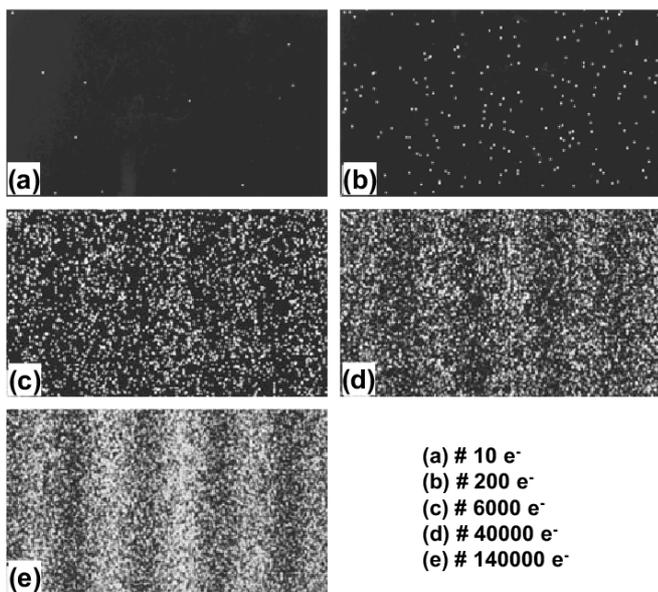
significa que, con el paso del tiempo, la onda se va deformando hasta desaparecer. Esto no puede ser así porque significaría que el e^- (incluso, cualquier componente de la materia y la materia misma) tendería a desaparecer, y ya sabemos que su vida media $\rightarrow \infty$.

Así que la conclusión es que *la materia no está formada por ondas*, pero tiene también características ondulatorias (igual que la radiación). Entonces, no podemos llamar a estos entes propiamente *partículas*, porque, si bien tienen características de partículas, también tienen características de ondas. Alguna vez se ensayó llamar a estos entes *ondículas*, pero, por suerte, pronto se abandonó esa manera de mencionarlos. Solo por un defecto del lenguaje (y para no llamarlos con ese nombre ridículo) vamos a seguir llamando a

estos entes como *partículas*. El problema reside en nuestros conceptos de “partícula” y “onda”. Estos son abstracciones, modelos, que ilustran una forma de comportarse. Si se dice “partícula”, lo primero que viene a la mente es una pelotita. Si se dice “onda”, imaginamos una cuerda vibrando. La pregunta es, por qué estos entes cuánticos, un e^- , por ejemplo, deberían comportarse como una pelotita o una cuerda vibrante?

Entonces, persiste un problema de interpretación de este “carácter ondulatorio”, que vamos a tratar de resolver en las próximas secciones.

- Acá vuelve a aparecer Einstein. Acotó que, si los e^- se comportaban como ondas, debían satisfacer fenómenos propios de las ondas, como interferencia y difracción. Y así fue, a pedido (y por casualidad).
- El experimento de Davisson y Germer (1927) lo mostró. Estaban estudiando el scattering de e^- por Ni y, por accidente, el blanco de Ni se les oxidó. Para quitarle el óxido, lo calentaron y, sin quererlo, provocaron una transición de fase. El Ni pasó de Ni amorfo a Ni cristalino, y el experimento comenzó a dar resultados totalmente diferentes. El número de e^- en función del ángulo de dispersión comenzó a tener máximos y mínimos \Rightarrow habían encontrado una figura de interferencia-difracción de e^- . Algo como lo que se ve en la figura:



Qué había pasado? Los átomos de Ni cristalino, espaciados regularmente, se comportaron como elementos difractores. Entonces, el cristal fue, para los e^- , una perfecta red de difracción:

La diferencia de camino óptico es:

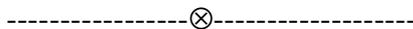
$$\Delta = 2dsen\theta = n\lambda \text{ para intensidad máxima.}$$

Si existe una onda asociada a los e^- , se puede determinar la longitud de onda de la figura de

difracción y compararlo con la predicción de de Broglie. Como la distancia entre planos atómicos del Ni

cristalino es $d = 2.15 \text{ \AA}$, la longitud de onda de los e^- resultó $\lambda = 1.67 \text{ \AA}$ (noten el orden de magnitud). Y eso es, precisamente, lo que predecía la relación de de Broglie. Notemos que, dado el orden de magnitud de las longitudes de onda de los e^- , solo una red cristalina puede servir como red de difracción.

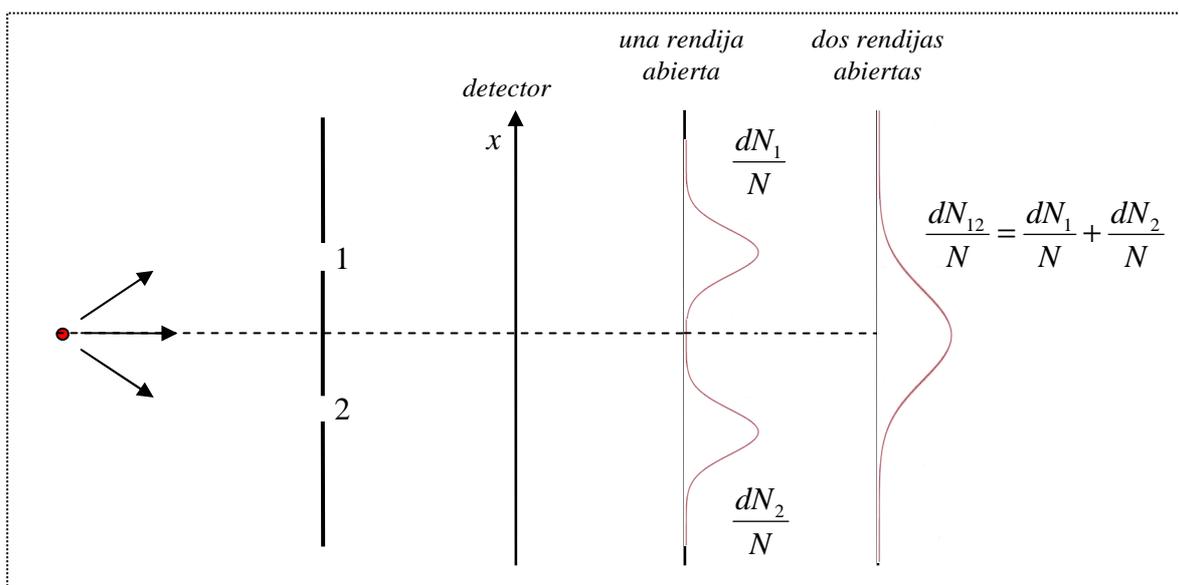
Hoy día la difracción de partículas (por ejemplo, neutrones) es una técnica habitual para determinar características de los cristales.



Vamos a hacer un experimento imaginario. Supongamos que hacemos una experiencia de difracción por dos ranuras usando a) balas (representando a las partículas); b) ondas, y c) e^- .

a) *Balas*

Consideremos una fuente de balas. Lo que vamos a determinar sobre el detector es la probabilidad de que una bala caiga entre $(x, x + dx)$, esto es $\frac{dN}{N}$. Podemos medirlo contando el número de balas que caen en ese intervalo y dividiendo por el número total de balas. Las balas, obviamente, llegan al detector en bultos enteros. En principio, dejamos solo la rendija 1 abierta, y detectamos sobre la pantalla la probabilidad $\frac{dN_1}{N} \equiv$ probabilidad de que una bala, habiendo pasado por la rendija 1, caiga entre $(x, x + dx)$. Hacemos ahora lo mismo, pero por la rendija 2 y obtenemos $\frac{dN_2}{N}$. Si ahora dejamos ambas rendijas abiertas, se obtiene $\frac{dN_{12}}{N}$. Comprobamos que $\frac{dN_{12}}{N} = \frac{dN_1}{N} + \frac{dN_2}{N}$, es decir que, la probabilidad de que una bala caiga entre $(x, x + dx)$ con las dos rendijas abiertas es la suma de las probabilidades por cada una de las rendijas.



b) *Ondas*

Lo que vamos a detectar ahora sobre la pantalla es la intensidad de la onda. Si repetimos la experiencia anterior, entonces, por una rendija vamos a detectar:

$$I_1 \propto |\phi_1(x)|^2 \text{ por la rendija 1}$$

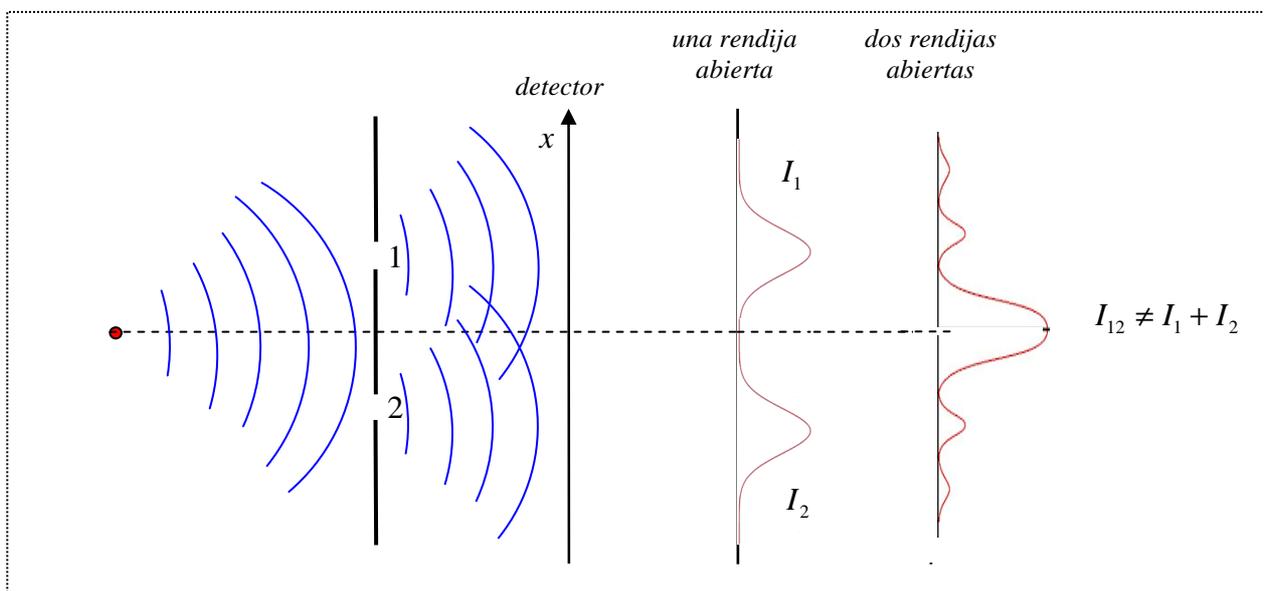
$$I_2 \propto |\phi_2(x)|^2 \text{ por la rendija 2}$$

donde ϕ_1 y ϕ_2 son los frentes de onda que pasan por la rendija 1 y 2, respectivamente.

Al dejar ambas rendijas abiertas, obtenemos una figura de interferencia-difracción por dos rendijas, donde la intensidad sobre la pantalla I_{12} no es la suma de las intensidades que detectamos por una sola rendija:

$$I_{12} \propto |\phi_1(x) + \phi_2(x)|^2$$

$$I_{12} = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \delta \neq I_1 + I_2 \quad \text{donde } 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \delta \text{ es el término de interferencia.}$$



c) *Electrones*

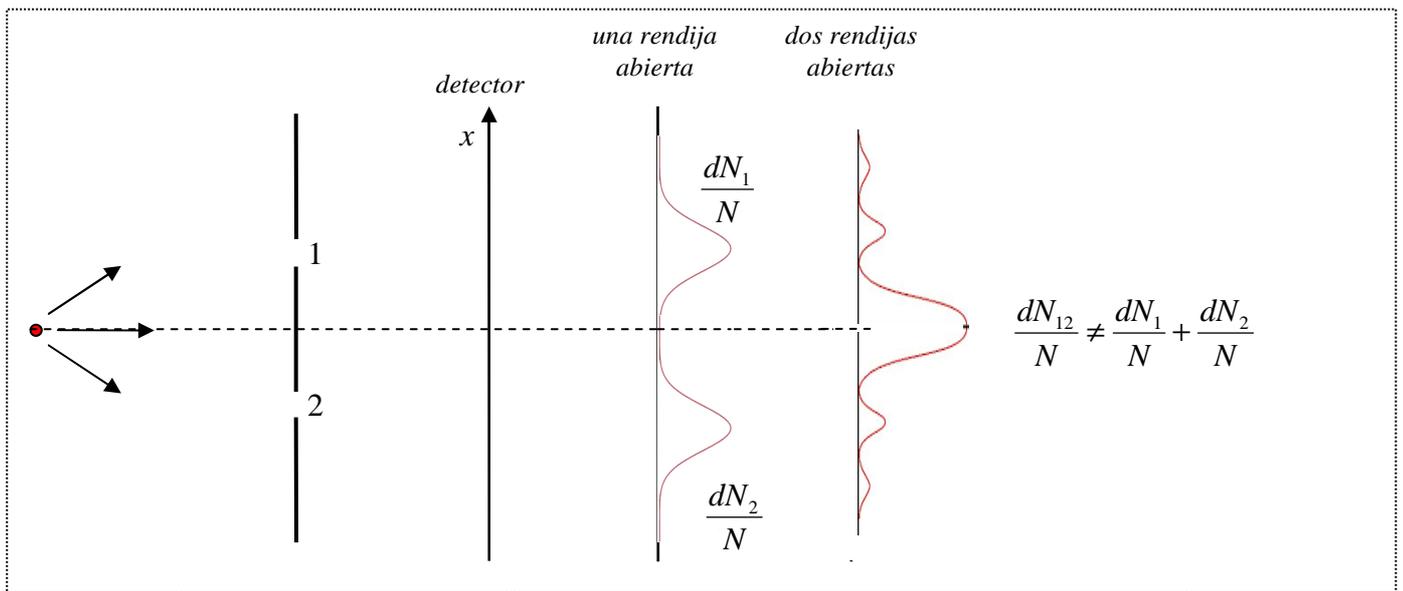
Para detectar los e^- sobre la pantalla ponemos toda una serie de contadores Geiger. Estos son unos aparatos para detectar radioactividad, y que cuentan las partículas que detectan. Cada vez que detectan una partícula emiten un sonido característico (algo así como un “tic”). Lo primero que observamos es que los e^- llegan al detector como bultos enteros e idénticos (igual que las balas). Por lo tanto, lo que estamos detectando es la probabilidad de que un e^- impacte en la pantalla entre $(x, x + dx)$. Es decir,

$\frac{dN}{N}$. Este valor lo obtenemos de la misma manera que con las balas, contando el número de e^- que

llegan a $(x, x + dx)$ y dividiendo ese número por el número total de e^- . Repitiendo la experiencia, encontramos la probabilidad de que el e^- , habiendo pasado por una única rendija (estando cerrada la

otra) caiga entre $(x, x + dx)$, es decir $\frac{dN_1}{N}$ cuando está abierta la rendija 1, y $\frac{dN_2}{N}$ cuando la rendija 2 es

la que está abierta. Si ahora abrimos ambas rendijas...



La probabilidad de que el e^- caiga entre $(x, x + dx)$ estando abiertas ambas rendijas *no es la suma de las probabilidades*:

$$\frac{dN_{12}}{N} \neq \frac{dN_1}{N} + \frac{dN_2}{N}$$

y lo que se detecta sobre la pantalla es una figura de interferencia-difracción.

Igual que con las ondas, entonces, lo que pasa en la pantalla se puede describir mediante dos funciones $\phi_1(x)$ y $\phi_2(x)$ tal que:

$$\frac{dN_1}{N} \propto |\phi_1(x)|^2$$

$$\frac{dN_2}{N} \propto |\phi_2(x)|^2$$

$$\text{y } \boxed{\frac{dN_{12}}{N} \propto |\phi_1(x) + \phi_2(x)|^2}$$

En suma:

Los e^- se detectan como bultos enteros (como las balas), pero su probabilidad se comporta como la distribución de intensidades de una onda.

Entonces, qué lo que está interfiriendo? La respuesta es un tanto curiosa: lo que interfiere es la probabilidad.

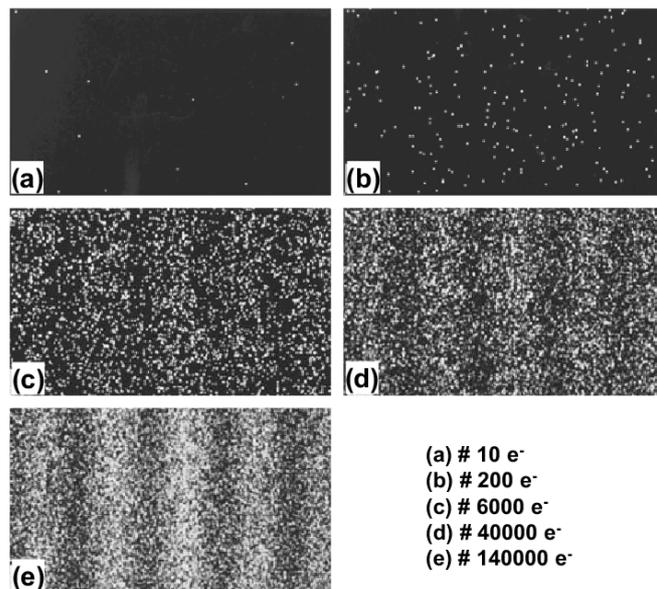
- Ahora bien: como $\frac{dN_{12}}{N} \neq \frac{dN_1}{N} + \frac{dN_2}{N}$, no es verdad que los e^- pasan, ya sea, por la rendija 1 o por la rendija 2 (un “o” excluyente)? O sí?

Supongamos que queremos detectar por qué rendija pasa el e^- . Necesitamos verlo. Agregamos una fuente de luz entre las dos rendijas. Como la carga dispersa la luz, cuando un e^- pase, dispersará luz hacia nuestro ojo y sabremos por cuál rendija pasó:

- Nunca vemos los dos destellos al mismo tiempo \rightarrow el e^- pasa por un agujero o por el otro. Pero ahora:

$\frac{dN'_{12}}{N} = \frac{dN'_1}{N} + \frac{dN'_2}{N} \Rightarrow$ se destruye la interferencia. Qué pasó? Existe interacción con los fotones y esto cambia su movimiento.

- Usemos fotones de menor frecuencia, por ejemplo, en el IR (es decir, menos energéticos), para que no perturben a los e^- . Pero menor frecuencia, significa longitud de onda λ más grande. Si $\lambda >$ distancia entre las rendijas, vemos un destello borroso y no dos manchas separadas, ya que con luz de esa longitud de onda grande no podemos resolver las dos rendijas. Otra vez, nos quedamos sin saber por cuál rendija pasó el e^- .
- Bien. No podemos saber por cuál rendija pasa el e^- , pero algo debe quedar claro. El e^- *pasa* por alguna de las dos rendijas. De ninguna manera se produce una “pulverización” de los e^- (como, hablando mal, pasa con una onda – no una pulverización, obvio, sino una división del frente de onda). Los e^- llegan a la pantalla como bultos enteros. Es su probabilidad la que se comporta en forma ondulatoria. Si arrojó un e^- a la vez, este va a caer en algún punto de la pantalla. En algún punto, sí, pero en el que su probabilidad no sea nula. A media que voy arrojando e^- , estos van cayendo siempre en otros puntos con probabilidad no nula. Hasta que, si arrojó un número estadístico de e^- , voy a observar las características franjas con e^- y las franjas donde no ha caído ninguno. Observen otra vez, esta imagen:



-----⊗-----

- Un año después, en 1925, un físico austríaco, Erwin Schrödinger, desarrolla un formalismo matemático, basado fundamentalmente en la hipótesis de de Broglie, para formalizar (valga la redundancia) todas este cuerpo de ideas cuánticas. Eso es lo que vamos a comenzar a ver en la próxima clase. Pero, como es evidente que vamos a tener que lidiar con ondas, vamos a ver ahora un breve repaso de algunos temas relacionados con paquetes de ondas. O sea, vamos a abrir un paréntesis matemático hasta nuevo aviso.

- **Análisis de Fourier**

Cualquier función $f(x)$ periódica, de período L , puede ser desarrollada en una serie de Fourier:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(A_n \cos\left(\frac{2\pi nx}{L}\right) + B_n \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi nx}{L}\right) \right)$$

o, en notación compleja:

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n e^{i\left(\frac{2\pi nx}{L}\right)} \quad \text{con } C_n \in \mathbb{C}$$

Para encontrar C_n se usa la ortogonalidad de las funciones:

$$\int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} f(x) e^{-i\left(\frac{2\pi mx}{L}\right)} dx = f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} e^{i\left(\frac{2\pi(n-m)x}{L}\right)} dx = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n L \delta_{nm} = C_m L$$

ya que la integral se anula salvo en el caso $n = m$. Entonces:

$$C_m = \frac{1}{L} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} f(x) e^{-i\left(\frac{2\pi mx}{L}\right)} dx$$

Las funciones $\phi_m(x) = e^{i\left(\frac{2\pi mx}{L}\right)}$ son ortogonales en el intervalo $-\frac{L}{2} \leq x \leq \frac{L}{2}$, ya que cumplen, en general:

$$\int_a^b \phi_m^*(x) \phi_n(x) dx = k \delta_{nm} \quad \text{y si } k = 1, \text{ son ortonormales.}$$

Estas funciones forman un conjunto completo \Rightarrow siempre se puede encontrar una serie infinita para describir $f(x)$ exactamente, siempre que $f(x) < \infty$ y tenga un número limitado de discontinuidades en

$$-\frac{L}{2} \leq x \leq \frac{L}{2}.$$

- El intervalo puede extenderse a cualquiera de interés y no importa si $f(x)$ es periódica o no:

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{LC_n}{2\pi} e^{ikx} \Delta k$$

donde $k = \frac{2\pi n}{L}$, $\Delta k = \frac{2\pi \Delta n}{L}$ y $\Delta n = 1$

Para que el desarrollo sea útil debe converger. Si $L \rightarrow \infty$, $C_n \rightarrow 0$ para que no diverja. Introducimos:

$$g(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} LC_n < \infty$$

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} g(k) e^{ikx} \Delta k \quad \text{si } L \rightarrow \infty, \Delta k \rightarrow dk$$

$$\boxed{f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} g(k) e^{ikx} dk} \Rightarrow \text{integral de Fourier}$$

La función $g(k)$ se obtiene muy fácilmente ya que:

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ikx} dx = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk g(k) \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} e^{i(k-k')x} dx}_{2\pi\delta(k-k')}$$

donde $\delta(k - k') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(k-k')x} dx$ es la forma integral de la funcional delta de Dirac (lo demostraremos en la sección siguiente).

$$\Rightarrow \boxed{g(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ikx} dx} \Rightarrow \text{transformada de Fourier de } f(x).$$

- La función $f(x)$, integral de Fourier, puede representar un paquete de ondas, donde estamos “sumando” infinitas ondas de diferentes números de onda k . Por lo tanto, su transformada de Fourier (o función inversa de Fourier) $g(k)$ es la distribución espectral, es decir, nos da el “peso” de cada componente k . A las variables (x, k) se las llama *variables inversas de Fourier*. Esto mismo podría haberse hecho considerando la evolución temporal del paquete, en cuyo caso, las variables inversas de Fourier hubieran sido (t, ω) .

- En resumen:

Supongamos un paquete de ondas $\psi(x, t)$. Su dependencia espacial (nos paramos, por ejemplo a $t = 0$ y vemos la forma espacial del paquete):

$$\psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} g(k) e^{ikx} dk$$

y su distribución espectral:

$$g(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x, 0) e^{-ikx} dx$$

Si ahora observamos su evolución temporal (nos paramos en un x particular, por ejemplo $x = 0$, y observamos cómo cambia en el tiempo):

$$\psi(0, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) e^{i\omega t} d\omega$$

y su distribución de frecuencias:

$$f(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(0, t) e^{-i\omega t} dt$$

-----⊗-----

- *Ejemplo.* Supongamos una onda plana:

$$f(x) = e^{ikx}$$

Notemos que el espectro de k 's es un único $k \Rightarrow \Delta k = 0$ y $\Delta x \rightarrow \infty$ (se extiende sobre todo el espacio).

Se puede escribir:

$$f(x) = e^{ikx} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} g(k') e^{ik'x} dk' \quad (1)$$

donde

$$g(k') = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ik'x} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} e^{-ik'x} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(k-k')x} dx$$

Si defino una “función” $\delta(x-a)$ tal que:

$$\int_{\Delta} \delta(x-a) y(x) dx = \begin{cases} y(a) & \text{sii } a \in \Delta \\ 0 & \text{sii } a \notin \Delta \end{cases}$$

Esta función (en realidad, una funcional) se llama *delta de Dirac*. Entonces, comparando con (1):

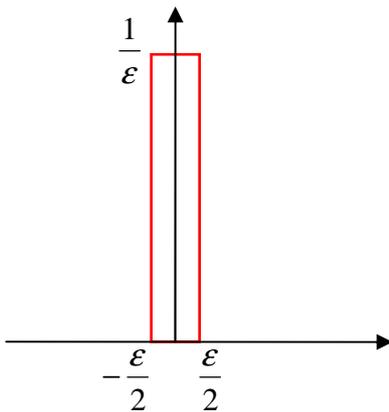
$$\Rightarrow g(k') = \sqrt{2\pi} \delta(k-k') = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(k-k')x} dx \Rightarrow \boxed{\delta(k-k') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(k-k')x} dx}$$

Notemos que:

$$\int_{x_1}^{x_2} \delta(x-a) y(x) dx = 0 \quad \text{sii } a \notin [x_1, x_2]$$

$$\int_{x_1}^{x_2} \delta(x-a) dx = 1 \quad \text{sii } a \in [x_1, x_2]$$

La funcional delta de Dirac se puede pensar como el límite de una curva picuda, que se angosta cada vez más, a la vez que aumenta su altura, de tal manera que el área bajo la curva permanece constante e igual a 1. Por ejemplo:



$$\delta_{\varepsilon}(x) = \begin{cases} \frac{1}{\varepsilon} & \text{si } -\frac{\varepsilon}{2} \leq x \leq \frac{\varepsilon}{2} \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}$$

Si hacemos, aplicando el teorema del valor medio:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta_{\varepsilon}(x) dx \cong f(0) \int_{-\frac{\varepsilon}{2}}^{\frac{\varepsilon}{2}} \delta_{\varepsilon}(x) dx = f(0)$$

Cuanto más chico es ε , mejor es la aproximación \Rightarrow es exacta para $\varepsilon \rightarrow 0$, es decir:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x) dx = f(0)$$

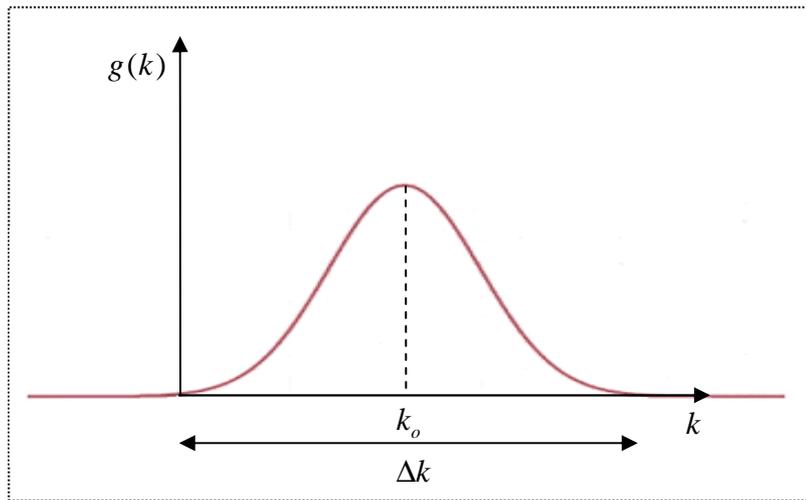
-----⊗-----

- Es un hecho conocido que cuanto más ancho es el rango espectral (es decir, cuantos más k 's incluyo) más angosto es el paquete (y viceversa). Lo acabamos de ver en el ejemplo anterior, donde $\Delta k = 0 \Rightarrow \Delta x \rightarrow \infty$. Vamos a estimar, entonces, el ancho de un paquete en función de Δk .

- Supongamos un paquete de ondas:

$$\psi(x,0) = \int_{-\infty}^{\infty} g(k) e^{i(k-k_0)(x-x_0)} dk$$

donde $g(k)$ es una función que varía suavemente en un cierto intervalo Δk , k_0 es el máximo de $g(k)$, y x_0 es la posición del centro del paquete a $t = 0$.

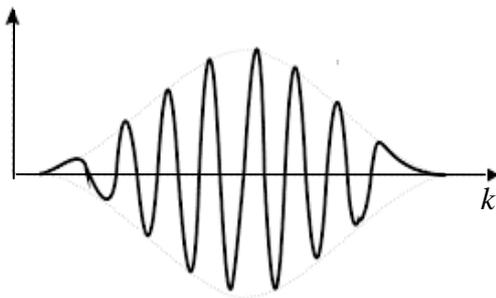


Para estimar el ancho del paquete, nos vamos a parar en un x determinado y nos fijamos si $\psi(x,0) \rightarrow 0$ (ie, estamos fuera del paquete), o $\psi(x,0)$ tiene un valor grande ($x \in$ al paquete). Puede haber dos casos:

- a) Supongamos que x es tal que $|x - x_0| > \frac{1}{\Delta k}$ (nos ubicamos en un x alejado del centro del paquete).

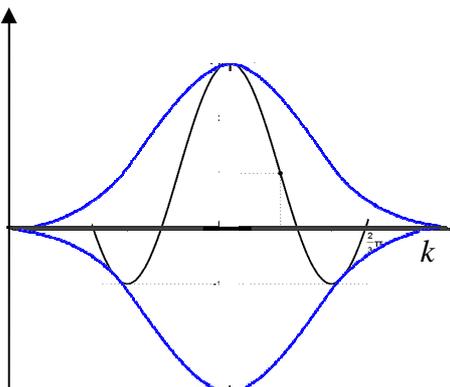
En ese caso, la función $e^{i(k-k_0)(x-x_0)}$ oscila muchas veces en el intervalo Δk (pues el exponente es grande):

\Rightarrow la integral, es decir, $\psi(x,0) \rightarrow 0$



- b) Si x es tal que $|x - x_0| < \frac{1}{\Delta k}$ (un x cerca del centro del paquete):

El exponente de $e^{i(k-k_0)(x-x_0)}$ es chico y la función apenas oscila en el intervalo $\Delta k \Rightarrow$ la integral, es decir, $\psi(x,0)$ tiene un valor considerable.



De acuerdo a esto, si Δx es el valor aproximado del ancho del paquete (es decir, $|x - x_0|$ tal que más allá de ese x el paquete tiene un valor despreciable, o sea $\psi(x,0) \rightarrow 0$), entonces, una forma de estimarlo es cuando $|x - x_0| \geq \frac{1}{\Delta k}$. Es decir:

$$\boxed{\Delta x \Delta k \geq 1} \quad (2)$$

Este producto está acotado por abajo, y no debe tomarse literalmente. Simplemente indica orden de magnitud y el valor de la cota depende de cada caso particular. Muestra lo que ya habíamos anticipado, es decir que el ancho del paquete es tanto más angosto cuanto más grande es la dispersión de los k 's que necesito para describirlo, es decir, es el rango espectral.

-----⊗-----

• Volvamos a la física. La relación (2) es propia de cualquier paquete de ondas. Si ahora pensamos que esto es un paquete de de Broglie:

$$k = \frac{p}{\hbar} \Rightarrow \Delta k = \frac{\Delta p}{\hbar}$$

Por lo tanto:

$$\boxed{\Delta x \Delta p \geq \hbar}$$

Esta relación es lo que se llama la *relación de incerteza de Heisenberg*. Y qué nos dice? Nos dice que no se puede medir la posición y el impulso de una partícula con una precisión mayor que esta. Y no es un problema de la precisión de nuestro aparato de medida. Es un límite absoluto que nos impone la naturaleza y que proviene, nada más y nada menos, que de la naturaleza ondulatoria de estas partículas. Esto tiene una consecuencia inmediata. No se puede hablar de trayectorias. Para definir una trayectoria, necesitamos conocer en cada instante la posición y el impulso de la partícula. Y el principio de incerteza, nos dice que eso no es posible. Noten que, si conocemos en un instante dado la posición de una partícula con precisión, perdemos totalmente la información sobre su impulso. Y si conocemos su impulso, la partícula podría estar en cualquier parte del espacio, es decir, totalmente delocalizada. Esta relación puede decirse que está en la base de la mecánica cuántica (nos habla del carácter ondulatorio de las partículas). Si fuera posible medir con total precisión la posición y el impulso simultáneamente, la mecánica cuántica colapsaría.

• Equivalentemente, podríamos haber hecho un análisis similar con las funciones inversas de Fourier que dependen del tiempo t y de la frecuencia ω . Y habríamos llegado a:

$$\Delta t \Delta \omega \geq 1$$

Como la frecuencia está relacionada con la energía:

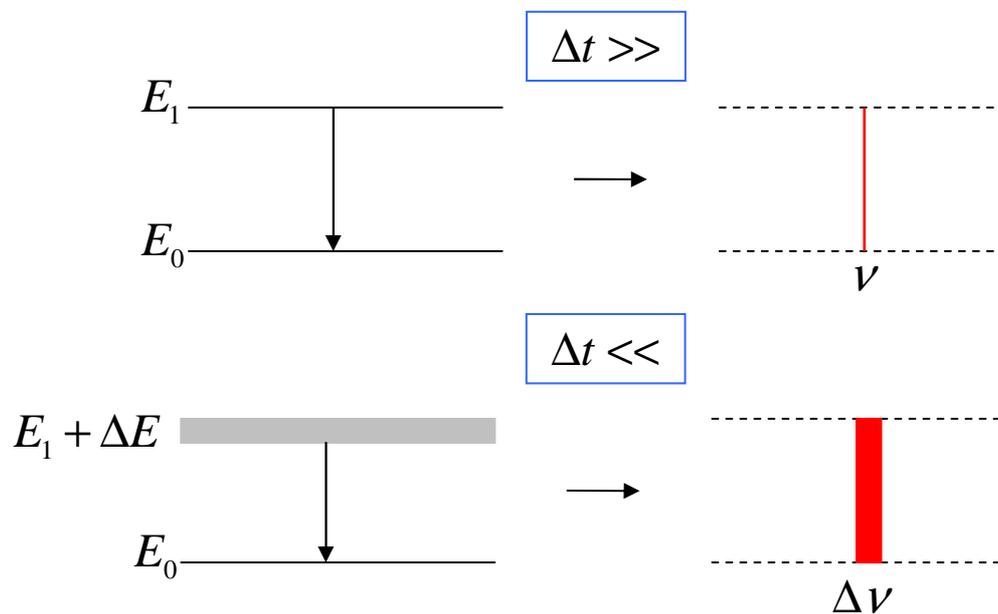
$$\omega = \frac{E}{\hbar} \Rightarrow \Delta \omega = \frac{\Delta E}{\hbar}$$

Y entonces, surge una segunda relación de incerteza:

$$\boxed{\Delta t \Delta E \geq \hbar}$$

Insisto, recuerden que, si bien estas relaciones están acotadas por abajo, \hbar indica solo orden de magnitud. Más adelante vamos a encontrar un límite inferior exacto.

De esta última relación vamos a dar un ejemplo. Si irradiamos los átomos de un gas con luz de una frecuencia ν_{10} , correspondiente a la diferencia de energía entre el nivel fundamental y el primer excitado, los átomos pasan a ese primer nivel excitado. Estos estados excitados tienen un tiempo de vida medio finito Δt . El tiempo de vida medio es el intervalo de tiempo en el cual se desexcitan una cantidad considerable de los átomos, digamos, el 80%. Al desexcitarse, los átomos emiten radiación de energía $h\nu_{10} = E_1 - E_0$, que puede analizarse con un espectrómetro. Lo que se observa es que si el estado excitado tiene un tiempo de vida corto (es decir, tenemos más certeza sobre el momento en el cual se desexcitan los átomos), las líneas espectrales son más anchas, o sea, perdemos certeza sobre la frecuencia emitida o, lo que es lo mismo, sobre la diferencia de energía entre los dos niveles. Por el contrario, un tiempo de vida más largo, nos da líneas espectrales más definidas.



Clase 16: Formalismo de Schrödinger-Mecánica ondulatoria-1^{ra} parte

Estoy convencido de que quienes, al oír hablar por primera vez de física cuántica, no se escandalizan, no la han entendido.

Niels Bohr

En mecánica cuántica (MQ) se pueden encarar los procesos de un modo intuitivo, ateniéndose a la imagen onda-partícula. Esto no es lo que se hace en el formalismo de Schrödinger (1925): se describe el estado instantáneo de un sistema mediante una cantidad compleja ψ , que satisface una ecuación diferencial y que va cambiando con el tiempo. Schrödinger basa su formalismo en la hipótesis de de Broglie, las relaciones de incerteza de Heisenberg (que son, en realidad, una consecuencia de la dualidad onda-partícula) y en la interpretación probabilística de las características ondulatorias. Esta interpretación se debe a Max Born y es lo que se conoce como la interpretación de la Escuela de Copenhague: todo el curso de los acontecimientos está determinado por las leyes de la probabilidad, esto es, a un estado del espacio le corresponde una determinada probabilidad que está relacionada con la onda de de Broglie asociada con el estado. Un proceso mecánico, por lo tanto, va acompañado por un proceso ondulatorio, que nos da la probabilidad de un comportamiento determinado del proceso mecánico.

Por supuesto, esto tiene un carácter estadístico. Como discutimos en la clase anterior, en el experimento de la doble rendija, los e^- no se “pulverizan” para dar la figura de difracción. Si arrojamos un e^- a la vez, este va a caer en algún punto de la pantalla, no cualquier punto sino uno en el que su probabilidad no sea nula. A media que voy arrojando e^- , estos van cayendo siempre en otros puntos con probabilidad no nula. Hasta que, si arrojamos un número estadístico de e^- , voy a observar las características franjas con e^- y las franjas donde no ha caído ninguno. Los e^- llegan a la pantalla como bultos enteros (característica de partícula) y es su probabilidad la que se comporta en forma ondulatoria.

Empecemos, entonces, a desarrollar este formalismo de Schrödinger. Aclaro que no es el único formalismo matemático desarrollado para la MQ, pero, obviamente, todos conducen a los mismos resultados.

El formalismo de Schrödinger se basa en una serie de postulados. Nosotros no vamos a verlo en esa forma tan axiomática, sino que vamos a ir introduciendo sus elementos, indicando, cuando sea necesario, cuál es el hecho físico en el que está basado.

Empecemos, como corresponde, por el principio. Tomemos como ejemplo el experimento de la doble rendija. Con e^- , la probabilidad de que una partícula impacte en un intervalo $(x, x + dx)$ vimos que teníamos que describirla como la intensidad de una onda, es decir:

$$\frac{dN}{N} \propto |\phi(x)|^2$$

Vamos a formalizar este resultado y eso constituye el punto de partida del formalismo de Schrödinger:

1) Toda información sobre nuestro sistema se describe a través de una función de onda $\psi(\vec{x}, t)$ tal que la densidad de probabilidad de encontrar al sistema en una cierta región del espacio a un cierto tiempo t , está dada por:

$$\frac{dN}{N}(x, y, z, t) = |\psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz \quad (\text{cf. experimento doble rendija})$$

Observen que “lo físico” es la densidad de probabilidad. La función $\psi(\vec{x}, t)$ es lo que necesitamos para poder escribir la densidad de probabilidad teniendo en cuenta las características ondulatorias. Esto marca una diferencia con lo que sucede con ondas propiamente dichas. En el caso de una onda, la función $\psi(\vec{x}, t)$ la representa (es “lo físico”). Aquí, la función de onda es el instrumento para escribir la densidad de probabilidad, que es lo que podemos medir. Sin embargo, como la función de onda va a contener toda la información sobre nuestro sistema, muchas veces nos vamos a referir a ella llamándola el *estado del sistema*.

- La función de onda *puede ser compleja* (eso no es una elección). Como $|\psi|^2$ es una densidad de probabilidad, tiene que cumplir:

$$\int_{\forall \vec{x}} |\psi(x, y, z, t)|^2 d^3x = 1 \quad (1)$$

o sea, la probabilidad de encontrar a la partícula en todo el espacio tiene que ser la certeza.

Como ψ puede ser compleja, vamos a escribir (1) de la siguiente manera:

$$\int_{\forall \vec{x}} \psi^*(x, y, z, t) \psi(x, y, z, t) d^3x = 1$$

\Rightarrow la función de onda ψ *debe ser de cuadrado integrable y normalizada*. Decimos que ψ *vive* en el espacio de coordenadas (o sea, depende de las coordenadas y nos da información sobre la probabilidad de encontrar a la partícula en alguna región del espacio).

- Como esto tiene un carácter estadístico, nos va a servir para calcular probabilidades y valores medios.

Por ejemplo, en una dimensión:

$$\langle x \rangle = \int_{\forall x} x |\psi(x)|^2 dx \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) x \psi(x) dx$$

donde, por conveniencia (ya vamos a ver la razón), escribimos la variable x “ensanguchada” (valga el término) entre $\psi^*(x)$ y $\psi(x)$.

También va a interesar conocer la dispersión de los datos respecto del valor medio \Rightarrow desviación cuadrática media (lo ejemplificamos otra vez con x):

$$\sigma_x^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 - 2x\langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle \langle x \rangle + \langle x \rangle^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \quad (\text{esto ya lo habíamos hecho})$$

- Ya vimos que un paquete de ondas tiene un cierto espectro de k 's que, de acuerdo a de Broglie, es equivalente a un espectro de momentos \vec{p} . Vamos, entonces, a introducir el equivalente al espectro de k 's como una función de onda ϕ que vive en el espacio de momentos:

$$\frac{dN}{N}(p_x, p_y, p_z, t) = |\phi(p_x, p_y, p_z, t)|^2 d^3 p \Rightarrow \text{probabilidad de que una partícula tenga su impulso en el}$$

intervalo $(\bar{p}, \bar{p} + d\bar{p})$ al tiempo t .

$|\phi(p_x, p_y, p_z, t)|^2$ es, entonces, una densidad de probabilidad en el espacio de momentos (o de impulsos, como quieran llamarlo), y la función de onda $\phi(p_x, p_y, p_z, t)$ también debe ser de cuadrado integrable y normalizada:

$$\int_{\forall \bar{p}} |\phi(p_x, p_y, p_z, t)|^2 d^3 p = \int_{\forall \bar{p}} \phi^*(p_x, p_y, p_z, t) \phi(p_x, p_y, p_z, t) d^3 p = 1$$

Por supuesto, se puede calcular el valor medio o las probabilidades de cualquier función que dependa de los impulsos con esta función ϕ (valen las mismas consideraciones que con ψ).

- Acá introduce Schrödinger los principios de incerteza de Heisenberg: las funciones $\psi(x, y, z, t)$ y $\phi(p_x, p_y, p_z, t)$ deben ser *funciones inversas de Fourier*. Vamos a ver cómo se relacionan.

Relación entre $\psi(x, y, z, t)$ y $\phi(p_x, p_y, p_z, t)$

- Consideremos, para fijar ideas, una sola dimensión (después lo extrapolamos a las tres dimensiones). En principio la función de onda $\psi(x)$ es un paquete de ondas que se escribe como una integral de Fourier (nos paramos en un tiempo cualquiera):

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} g(k_x) e^{ik_x x} dk_x \quad (2)$$

donde $g(k_x)$ es la transformada de Fourier de $\psi(x)$. Es $g(k_x)$ la función de onda en el espacio de momentos? No, por dos razones:

→ no depende explícitamente del impulso.

→ no está normalizada.

Lo que sí podemos decir es que va a estar relacionada con $\phi(p_x)$. De aquí en adelante, para hacer más sencilla la notación, vamos a escribir: $k_x \equiv k$ y $p_x \equiv p$.

Usemos la relación de de Broglie:

$$p = \hbar k \Rightarrow dk = \frac{dp}{\hbar}$$

Entonces, cambiamos variables en (2):

$$\psi(x) = \frac{1}{\hbar\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} g(p) e^{i\frac{px}{\hbar}} dp$$

La función inversa de Fourier $g(p)$ es:

$$g(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) e^{-i\frac{px}{\hbar}} dx \quad (3)$$

- Cuál es la idea, entonces? $g(p)$ no está normalizada. Entonces, calculamos:

$$\int_{-\infty}^{\infty} g^*(p)g(p)dp = \alpha^2 \neq 1 \quad (4)$$

La integral “de normalización” nos da un número distinto de 1 (lo llamé α^2). Entonces, la función de onda, que tiene que estar normalizada, va a ser:

$$\phi(p) = \frac{g(p)}{\alpha}$$

Así cumple con la condición de ser la transformada de Fourier de $\psi(x)$ y estar normalizada.

Calculemos, entonces, la integral (4):

$$\int_{-\infty}^{\infty} g^*(p)g(p)dp = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dp \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) e^{\frac{ipx}{\hbar}} dx}_{\sqrt{2\pi}g^*(p)} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \psi(x') e^{-\frac{ipx'}{\hbar}} dx'}_{\sqrt{2\pi}g(p)}$$

donde reemplazamos $g(p)$ y su conjugada por su expresión (3). Redistribuimos los integrandos:

$$\int_{-\infty}^{\infty} g^*(p)g(p)dp = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) dx \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x') dx' \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dp e^{\frac{iP}{\hbar}(x-x')}}_{2\pi\hbar\delta(x-x')} \quad (5)$$

Mostremos la última relación. Recordemos que la expresión integral de la delta de Dirac es:

$$\delta(x-x') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(x-x')} dk \quad (\text{cf. clase 15})$$

Haciendo $k = \frac{P}{\hbar}$; $dp = \hbar dk$, la última integral de (5):

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{iP}{\hbar}(x-x')} dp = \hbar \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(x-x')} dk = 2\pi\hbar\delta(x-x')$$

Volvamos a (5):

$$\int_{-\infty}^{\infty} g^*(p)g(p)dp = \frac{2\pi\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) dx \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x') \delta(x-x') dx' = \hbar \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\psi(x) dx}_{=1} = \hbar$$

pues la función de onda $\psi(x)$ está normalizada. Entonces:

$$\alpha^2 = \hbar \Rightarrow \boxed{\phi(p) = \frac{g(p)}{\sqrt{\hbar}}}$$

y la relación entre ambas funciones de onda es (en una dimensión):

$$\boxed{\begin{aligned} \psi(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sqrt{\hbar}}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(p) e^{\frac{ipx}{\hbar}} dp = \frac{1}{\sqrt{\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(p) e^{\frac{ipx}{\hbar}} dp \\ \phi(p) &= \frac{1}{\sqrt{\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) e^{-\frac{ipx}{\hbar}} dx \end{aligned}} \quad (6)$$

Esto es fácilmente extrapolable a tres dimensiones, ya que las tres coordenadas son independientes:

$$\psi(x, y, z) = \frac{1}{h^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(p_x, p_y, p_z) e^{i \frac{\vec{p} \cdot \vec{x}}{\hbar}} d^3 p$$

$$\phi(p_x, p_y, p_z) = \frac{1}{h^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x, y, z) e^{-i \frac{\vec{p} \cdot \vec{x}}{\hbar}} d^3 x$$

(7) donde, obviamente, son integrales triples.

- **Calculemos $\langle p_x \rangle$. Es necesario hacerlo en el espacio de impulsos?**

La respuesta es no. Vamos a ver por qué (otra vez, escribo $p_x \equiv p$):

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p) p \phi(p) dp = \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p) p \left[\int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) e^{-i \frac{px}{\hbar}} dx \right] dp$$

donde hemos reemplazado $\phi(p)$ por su

expresión (6).

Integramos por partes la integral entre corchetes:

$$u = \psi(x) \quad dv = e^{-i \frac{px}{\hbar}} dx \quad du = \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} dx \quad v = -\frac{\hbar}{ip} e^{-i \frac{px}{\hbar}}$$

$$\left[\int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) e^{-i \frac{px}{\hbar}} dx \right] = \underbrace{-\frac{\hbar}{ip} e^{-i \frac{px}{\hbar}} \psi(x)}_{=0} \Big|_{-\infty}^{\infty} + \frac{\hbar}{ip} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} e^{-i \frac{px}{\hbar}} dx$$

El primer término se anula pues $\psi(x)$ debe ser acotada para que la integral no diverja (recordar que tiene que ser de cuadrado integrable), por lo que $\psi(x \rightarrow \pm\infty) \rightarrow 0$. (este argumento lo vamos a usar siempre).

Entonces:

$$\langle p \rangle = \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\phi^*(p) p \frac{\hbar}{ip} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} e^{-i \frac{px}{\hbar}} dx \right] dp = -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{\left[\frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p) e^{-i \frac{px}{\hbar}} dp \right]}_{\psi^*(x)} \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} dx$$

Reordenamos otra vez la expresión:

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x) dx \quad (8)$$

donde escribimos la expresión (8) como el valor medio de ... lo que está entre paréntesis.

- Llegamos a un resultado interesante. Hacer $\langle p \rangle$ en el espacio de coordenadas equivale a calcularlo introduciendo el operador diferencial $\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)$. La expresión (8) justamente es como si calculáramos en

el espacio de coordenadas el valor medio de dicho operador. La conclusión es que, en el espacio de coordenadas, a p_x lo representamos como el operador $\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)$. Esto es lo que se llama la

representación en coordenadas de p_x . Obviamente, vale lo mismo para cada componente, es decir:

$$p_s = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_s} \quad \text{con } x_s = x, y, z$$

Y para \vec{p} :

$$\vec{p} = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x} \hat{x} + \frac{\partial}{\partial y} \hat{y} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{z} \right) \equiv -i\hbar \nabla$$

O para potencias de p :

$$p^2 = (-i\hbar \nabla) \cdot (-i\hbar \nabla) = -\hbar^2 \nabla^2$$

El operador impulso angular, en cartesianas:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \Rightarrow \begin{cases} L_x = yp_z - zp_y \rightarrow -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ L_y = zp_x - xp_z \rightarrow -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ L_z = xp_y - yp_x \rightarrow -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{cases}$$

(si quieren convencerse de que esto es así, repitan, para alguno de estos casos, la cuenta que hicimos recién).

Notación: a los operadores los vamos a indicar así \hat{F} (con un “sombbrero”).

- **Consecuencia:** esto se puede generalizar considerando que, dentro del formalismo de Schrödinger, cualquier magnitud física tiene asociado (es decir, se puede representar por) un operador, ya sea en la representación de coordenadas o en la de impulsos. Es decir, las variables dinámicas que en mecánica clásica, representamos como funciones, dentro de este formalismo, se representan como operadores cuyo valor de expectación es lo que uno puede medir. En general, se puede trabajar en representación de coordenadas o de impulsos. Lo más común es trabajar en representación de coordenadas. Notar que, en ese caso, se trabaja únicamente con la función de onda que vive en el espacio de coordenadas, $\psi(\vec{x})$.

- **Observables físicos: operadores hermíticos**

Por supuesto, no cualquier operador va a representar una magnitud física medible. Notemos, por ejemplo, que el operador \hat{p}_x es complejo. Eso no es un problema, porque lo que vamos a medir, lo “físico”, es su valor de expectación, y este, entonces, sí tiene que ser real. Para que se cumpla que los valores de expectación sean reales, se pide que el operador que representa una magnitud física sea

hermítico o autoadjunto:

$$\boxed{\hat{F}^* = \hat{F}^t} \quad (9)$$

donde $\hat{F}^t \equiv$ operador F transpuesto (seguramente, estas definiciones las conocen para las matrices), y se define de esta manera:

$$\int \psi_1 \hat{F}^t \psi_2 d^3x = \int \psi_2 \hat{F} \psi_1 d^3x$$

Es decir, cualquier operador opera hacia la función que tiene hacia \rightarrow (derecha). El operador transpuesto opera hacia \leftarrow (izquierda). Entonces, para sacarle la “t” hay que dar vuelta las dos funciones.

- Si conjugamos la condición (9):

$$\boxed{\hat{F} = \hat{F}^{\dagger} \equiv \hat{F}^+} \quad (10)$$

Al operador \hat{F}^+ (=transpuesto conjugado) se lo llama conjugado hermítico o hermitiano, o adjunto. El operador que cumple con la condición de ser igual a su adjunto, se lo llama hermítico o autoadjunto.

• Vamos a ver que esto es condición suficiente (aunque no necesaria) para que un operador tenga valores medios reales, es decir:

$$\langle \hat{F} \rangle = \langle \hat{F} \rangle^*$$

$$\langle \hat{F} \rangle^* = \left[\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\vec{x}) \hat{F} \psi(\vec{x}) d^3x \right]^* = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(\vec{x}) \hat{F}^* \psi^*(\vec{x}) d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(\vec{x}) \hat{F}^{\dagger} \psi^*(\vec{x}) d^3x$$

Como dijimos, el operador transpuesto \hat{F}^t es igual al operador \hat{F} operando hacia la izquierda; es decir, damos vuelta las dos funciones:

$$\langle \hat{F} \rangle^* = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\vec{x}) \hat{F} \psi(\vec{x}) d^3x = \langle \hat{F} \rangle$$

Un operador que cumple con esta condición y, por lo tanto, tiene valores medios reales se lo llama *observable físico*.

• Por ejemplo, el operador xp_x no es hermítico (o sea, no es un observable):

$$\langle xp_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* xp_x \psi dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} dx$$

Integrando por partes:

$$u = \psi^* x \quad dv = \frac{\partial \psi}{\partial x} dx \quad du = \frac{\partial(\psi^* x)}{\partial x} dx \quad v = \psi$$

$$\begin{aligned} \langle xp_x \rangle &= \underbrace{x \psi^* \psi}_{=0} \Big|_{-\infty}^{\infty} - \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} \psi \frac{\partial(\psi^* x)}{\partial x} dx = -\frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\psi^* \psi + \psi x \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) dx = -\frac{\hbar}{i} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} (\psi^* \psi) dx}_{=1} - \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} \psi x \frac{\partial \psi^*}{\partial x} dx = \\ &= -\frac{\hbar}{i} + \left[\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* x \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi dx \right]^* = -\frac{\hbar}{i} + \langle xp_x \rangle^* \end{aligned}$$

Ejercicio: probar que $\frac{xp_x + p_x x}{2}$ es hermítico.

• El ejercicio muestra una propiedad más general: siempre se puede construir un operador hermítico a partir de uno no hermítico, haciendo:

$$\hat{O} = \frac{\hat{F} + \hat{F}^+}{2}$$

• Un observable que es solo función de las coordenadas (como, por ejemplo, el operador energía potencial $\hat{V}(x)$) siempre es real:

$$\left. \begin{aligned} \langle \hat{V}(x) \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{V}(x) \psi dx \\ \langle \hat{V}(x) \rangle^* &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi \hat{V}^*(x) \psi^* dx \end{aligned} \right\} \text{para que sean iguales } \hat{V} = \hat{V}^*$$

- **Autofunciones y autovalores**

Una cuestión importante es preguntarse cuándo un sistema va a tener una determinada variable dinámica bien definida (es decir, mido esa variable dinámica con dispersión nula). Eso va a depender de la función de onda (es decir, del estado) de la partícula. Entonces, vamos a ver para qué estados, un observable puede medirse sin dispersión. Sea \hat{F} ese observable:

$$\sigma_F^2 = \langle (\hat{F} - \langle F \rangle)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* (\hat{F} - \langle F \rangle) \underbrace{(\hat{F} - \langle F \rangle) \psi}_{\phi} d^3x$$

donde $\langle F \rangle$ es el valor medio obtenido con el estado ψ . Hemos llamado a $(\hat{F} - \langle F \rangle) \psi \equiv \phi$, ya que un operador aplicado a una función da como resultado una función. El operador $(\hat{F} - \langle F \rangle)$ es hermítico, ya que \hat{F} lo es, y un número real ($\langle F \rangle$) siempre lo es.

Entonces:

$$\sigma_F^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* (\hat{F} - \langle F \rangle) \phi d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* (\hat{F} - \langle F \rangle)^* \phi d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} \phi (\hat{F} - \langle F \rangle)^* \psi^* d^3x$$

donde hicimos la operación de transponer. Volvamos a escribir lo que vale la función ϕ :

$$\sigma_F^2 = \int_{-\infty}^{\infty} [(\hat{F} - \langle F \rangle) \psi] (\hat{F} - \langle F \rangle)^* \psi^* d^3x$$

A $(\hat{F} - \langle F \rangle) \psi$ lo encerramos entre corchetes para indicar que $(\hat{F} - \langle F \rangle)$ **solo** actúa sobre ψ y no sobre el resto. Entonces:

$$\sigma_F^2 = \int_{-\infty}^{\infty} [(\hat{F} - \langle F \rangle) \psi] [(\hat{F} - \langle F \rangle) \psi]^* d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} |(\hat{F} - \langle F \rangle) \psi|^2 d^3x \geq 0$$

El producto de una función por su conjugada es el módulo de la función al cuadrado. Por lo tanto, la integral es definida positiva. Para que sea $\sigma_F^2 = 0$, el integrando tiene que ser nulo:

$$|(\hat{F} - \langle F \rangle) \psi|^2 = 0 \Rightarrow (\hat{F} - \langle F \rangle) \psi = 0 \Rightarrow \boxed{\hat{F} \psi = \langle F \rangle \psi} \text{ ecuación de autovalores}$$

- Este es un resultado muy importante. Nos dice que el conjunto de funciones de onda (o estados) para las cuales un determinado observable \hat{F} está bien definido son las autofunciones de \hat{F} , y los autovalores son los valores medios de \hat{F} calculados con esas autofunciones. Esos autovalores son, por lo tanto, los únicos valores posibles que puede tomar el observable \hat{F} . Ese conjunto de autovalores se llama el *espectro de \hat{F}* .

- El conjunto de autofunciones de un operador hermítico es un conjunto ortonormal. En efecto, sea:

$$\hat{F}\psi_n = f_n\psi_n$$

$$\hat{F}\psi_m = f_m\psi_m$$

donde $\psi_n, \psi_m \in \{\psi_F\}$, conjunto de autofunciones de \hat{F} , con autovalores f_n y f_m respectivamente.

Hacemos:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \underbrace{\hat{F}\psi_n}_{f_n\psi_n} d^3x = f_n \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \psi_n d^3x$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \hat{F}^+ \psi_n d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n \underbrace{\hat{F}^+ \psi_m^*}_{f_m\psi_m^*} d^3x = f_m \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n \psi_m^* d^3x$$

ya que si conjugamos la ecuación de autovalores, el autovalor es el mismo pues es un número real. La dos integrales son iguales pues \hat{F} es hermítico ($\hat{F} = \hat{F}^+$). Si restamos una de otra:

$$(f_n - f_m) \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \psi_n d^3x = 0 \Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \psi_n d^3x = \delta_{nm} = \begin{cases} \text{si } n = m \Rightarrow (f_n - f_m) = 0 \text{ y } \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* \psi_n d^3x = 1 \\ \text{si } n \neq m \Rightarrow (f_n - f_m) \neq 0 \text{ y } \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \psi_n d^3x = 0 \end{cases}$$

Entonces, las autofunciones son ortonormales. Se puede probar (no lo vamos a hacer - queda para Teórica 2) que forman un conjunto completo, por lo que también son una base del espacio. Entonces, cualquier función puede escribirse como una combinación lineal de las autofunciones de un observable:

$$\chi = \sum_n c_n \psi_n$$

Vamos a ver cómo esto se interpreta cuando consideremos el proceso de medición de un observable.

Nota: esto no es estrictamente válido si hay degeneración. Lo veremos más adelante.

• *Observables que conmutan – Conmutadores*

Vimos cuáles son los estados para los cuales un observable está bien definido. Ahora bien, supongamos que tenemos dos observables, \hat{F} y \hat{G} que comparten autofunciones:

$$\hat{F}\psi_n = f_n\psi_n$$

$$\hat{G}\psi_n = g_n\psi_n$$

\Rightarrow las ψ_n tienen bien definidos a ambos observables. Veamos cuándo dos observables pueden estar bien definidos simultáneamente, haciendo:

$$\hat{G}\underbrace{\hat{F}\psi_n}_{f_n\psi_n} = f_n \underbrace{\hat{G}\psi_n}_{g_n\psi_n} = f_n g_n \psi_n$$

$$\hat{F}\underbrace{\hat{G}\psi_n}_{g_n\psi_n} = g_n \underbrace{\hat{F}\psi_n}_{f_n\psi_n} = g_n f_n \psi_n$$

Restando miembro a miembro:

$$(\hat{G}\hat{F} - \hat{F}\hat{G})\psi_n = 0$$

Como además, cualquier función puede escribirse como combinación lineal de autofunciones de un observable, entonces también:

$$(\hat{G}\hat{F} - \hat{F}\hat{G})\chi = 0$$

Esto significa que aplicar primero \hat{F} y después \hat{G} sobre una función es lo mismo que aplicar primero \hat{G} y luego \hat{F} . El operador $(\hat{G}\hat{F} - \hat{F}\hat{G})$ se llama conmutador de \hat{G} con \hat{F} y se denota $[\hat{G}, \hat{F}]$ (también se dice que \hat{G} conmuta con \hat{F}). En la práctica van a ver propiedades de los conmutadores.

- Entonces, la conclusión es:

\Rightarrow Dos observables pueden estar bien definidos simultáneamente si su conmutador vale 0

\Rightarrow Otra consecuencia importante es que si dos observables conmutan, comparten autofunciones.

Por el contrario, vamos a ver que si dos observables no conmutan, va a haber una relación de incerteza entre ellos (es decir, no pueden estar bien definidos simultáneamente). Veámoslo para un caso conocido: calculemos el conmutador de \hat{x} y \hat{p}_x . Para calcular un conmutador se lo aplica sobre una función cualquiera:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x]\varphi = (\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x})\varphi = -i\hbar\left(\hat{x}\frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x}\hat{x}\right)\varphi = -i\hbar\left(x\frac{\partial\varphi}{\partial x} - \frac{\partial(x\varphi)}{\partial x}\right) = -i\hbar\left(x\frac{\partial\varphi}{\partial x} - \varphi - x\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right) = i\hbar\varphi$$

$$\Rightarrow \boxed{[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar}$$

\hat{x} y \hat{p}_x no conmutan y ya sabemos que hay una relación de incerteza entre ellos. La próxima clase vamos a calcular esa incerteza en forma exacta.

----- \otimes -----

- Les dejo tres ejercicios para demostrar usando lo aprendido en esta clase. Los resultados vamos a usarlos la clase que viene.

Sean \hat{A} y \hat{B} dos observables físicos (=operadores hermíticos). Demostrar :

1) $(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}\hat{A}$

2) $[\hat{A}, \hat{B}]^\dagger = -[\hat{A}, \hat{B}]$ (se dice que es antihermítico) (hint: usar el resultado 1))

3) Si escribimos (sin perder generalidad) que:

$[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C}$ entonces \hat{C} es hermítico.

Clases 17: Formalismo de Schrödinger-Mecánica ondulatoria-2^{da} parte

Clase 18: Ecuación de Schrödinger - Teorema de Ehrenfest - Límite clásico - Corriente de Probabilidad

En la clase anterior comenzamos a desarrollar el formalismo de Schrödinger, entendiendo que es un formalismo matemático que incluye las hipótesis que surgieron de la experiencia, y nos va a permitir, al menos formalmente, resolver e interpretar fenómenos cuánticos. En esta clase vamos a ver quizá los puntos más importantes. En particular, hemos venido hablando de la función de onda, como esa función que contiene toda la información sobre nuestro sistema (por eso la llamamos también el *estado* del sistema) y que nos permite calcular las probabilidades y valores medios del sistema. Pero, la pregunta fundamental es, *de dónde sacamos la función de onda?*

Antes de responder a esa pregunta, vamos a ver algunas consecuencias y características de la mecánica cuántica.

• *Proceso de medición*

En la clase anterior encontramos que, para que un sistema tenga bien definido un observable físico, debe tener asociado una función de onda que sea autofunción de ese observable. Y los únicos valores posibles que puede tomar ese observable (los únicos que podemos obtener de una medición) son sus autovalores:

$$\hat{F}\psi_i = \langle F \rangle_i \psi_i = f_i \psi_i$$

donde $\{\psi_i\}$ es el conjunto de autofunciones del observable \hat{F} , y los valores $\langle F \rangle_i = f_i$ son los autovalores (=valores posibles-el espectro) de \hat{F} , que corresponden a los valores medios de \hat{F} calculados con las autofunciones $\{\psi_i\}$. También vimos que el conjunto de autofunciones de \hat{F} es una base del espacio.

Pero, qué pasa si tengo un sistema cuya función de onda asociada no es autofunción de \hat{F} ? Qué valor de \hat{F} vamos a medir?

Un estado que no es autofunción lo llamamos *estado mixto*. Sea ϕ ese estado. Como las autofunciones de \hat{F} forman base, podemos escribir al estado ϕ como combinación lineal de $\{\psi_i\}$:

$$\phi = \sum_i c_i \psi_i \quad \text{donde } \{c_i\} \text{ son los coeficientes de la combinación lineal, que pueden ser números complejos.}$$

Calculemos el valor medio de \hat{F} para este estado:

$$\begin{aligned} \langle \hat{F} \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi^* \hat{F} \phi d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\sum_j c_j^* \psi_j^* \hat{F} \sum_i c_i \psi_i \right] d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\sum_j \sum_i c_j^* c_i \psi_j^* \hat{F} \psi_i \right] d^3x = \\ &= \sum_j \sum_i c_j^* c_i \int_{-\infty}^{\infty} \left[\underbrace{\psi_j^* \hat{F} \psi_i}_{f_i \psi_j^* \psi_i} \right] d^3x = \sum_j \sum_i c_j^* c_i f_i \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \psi_j^* \psi_i d^3x}_{\delta_{ij}} = \sum_i c_i^* c_i f_i = \sum_i |c_i|^2 f_i \end{aligned}$$

Encontramos que el valor medio de \hat{F} para este estado mixto ϕ es:

$$\langle \hat{F} \rangle = \sum_i |c_i|^2 f_i \quad (1)$$

- Cómo interpretamos este resultado? Cualquier valor medio lo calculamos como:

$$\langle F \rangle = \sum_i p_i f_i \quad (2)$$

donde $p_i \equiv$ probabilidad de medir f_i , y estos son los valores posibles de la magnitud F . Comparando (2) con nuestro resultado (1), vemos que, en un estado mixto, tengo probabilidad $|c_i|^2$ de medir el valor f_i . Es decir, solo puedo medir los valores de \hat{F} que corresponden a las autofunciones que forman parte de la combinación lineal, y estos, con probabilidad $|c_i|^2$.

- Qué pasa después de la medición? Recalquemos, otra vez, que solo puedo medir los valores que \hat{F} puede tomar, es decir, sus autovalores. Supongamos que medimos y encontramos que nuestro sistema tiene un valor f_n . Una vez realizada la medición, ya no hay diferentes probabilidades para diferentes valores de \hat{F} . Ahora tenemos la certeza (es decir, probabilidad = 1) de que nuestro sistema tiene el valor f_n (es lo que medimos). Entonces, después de la medición, también tenemos la certeza de que el sistema va a tener asociada la función de onda que corresponde a ese autovalor, es decir, ψ_n . Ese era el estado de nuestro sistema *antes* de la medición? No podemos saberlo. Solo podemos asegurar que, si estaba en un estado mixto, ψ_n formaba parte de la combinación lineal. Decimos que, al medir, proyectamos la función de onda de partida en la autofunción de \hat{F} que corresponde al autovalor medido. El sistema, a partir de la medición, va a seguir en el estado ψ_n .

• **Relación de incerteza general**

A partir de las propiedades de los paquetes de onda vimos que Heisenberg postuló que ciertos observables físicos no se pueden determinar simultáneamente con total certeza. Así, llegamos a que:

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar$$

$$\Delta t \Delta E \geq \hbar \quad (\text{cf. clase 15})$$

donde, recordemos, estas relaciones están acotadas por abajo, pero \hbar , en este caso, no indica una cota inferior exacta, sino un orden de magnitud.

- Vamos a encontrar ahora una relación de incerteza general.

Supongamos dos observables \hat{A} y \hat{B} . Sin perder generalidad, establezcamos que:

$$\left. \begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= 0 \\ \langle \hat{B} \rangle &= 0 \end{aligned} \right\} \text{esto equivale a redefinir el cero de nuestro aparato de medida.} \quad (3)$$

Lo que queremos calcular es cuánto vale la incerteza entre estos dos observables. Eso lo vamos a determinar calculando $\sigma_A \sigma_B$, donde σ es la dispersión.

Vamos a usar un operador auxiliar, que no significa nada ni es hermítico:

$$\hat{O} = \alpha \hat{A} + i \hat{B} \quad \text{donde } \alpha \in \mathbf{R}$$

Vamos a calcular:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\hat{O}\psi|^2 d^3x \geq 0 \quad \text{ya que el integrando es definido positivo.}$$

$$\begin{aligned} 0 &\leq \int_{-\infty}^{\infty} |\hat{O}\psi|^2 d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{O}\psi)^* (\hat{O}\psi) d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} [(\alpha \hat{A}^* - i \hat{B}^*) \psi^*] [(\alpha \hat{A} + i \hat{B}) \psi] d^3x = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \alpha^2 (\hat{A}^* \psi^*) (\hat{A} \psi) d^3x + \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{B}^* \psi^*) (\hat{B} \psi) d^3x - i \alpha \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{B}^* \psi^*) (\hat{A} \psi) d^3x + i \alpha \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{A}^* \psi^*) (\hat{B} \psi) d^3x \end{aligned}$$

donde los paréntesis indican que cada operador está actuando sobre la función dentro del paréntesis.

Como los operadores \hat{A} y \hat{B} son hermíticos:

$$\hat{A}^* = \hat{A} \quad \text{y} \quad \hat{B}^* = \hat{B}$$

Entonces, apliquemos la operación de transponer:

$$\begin{aligned} 0 &\leq \alpha^2 \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{A} \hat{A} \psi d^3x + \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{B} \hat{B} \psi d^3x + i \alpha \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* (-\hat{B} \hat{A} + \hat{A} \hat{B}) \psi d^3x = \\ &= \alpha^2 \langle \hat{A}^2 \rangle + \langle \hat{B}^2 \rangle + i \alpha \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \end{aligned}$$

Ahora bien, las dispersiones cuadráticas media de \hat{A} y \hat{B} son:

$$\sigma_A^2 = \langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2 = \langle \hat{A}^2 \rangle$$

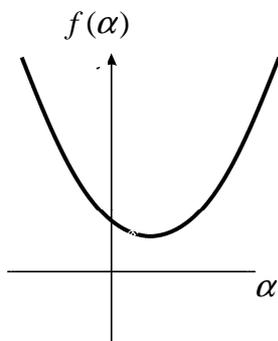
$$\sigma_B^2 = \langle \hat{B}^2 \rangle - \langle \hat{B} \rangle^2 = \langle \hat{B}^2 \rangle$$

por la condición (3). Por otra parte, como probaron en la clase anterior $[\hat{A}, \hat{B}] = i \hat{C}$, con \hat{C} hermítico.

Entonces:

$$0 \leq \alpha^2 \sigma_A^2 + \sigma_B^2 - \alpha \langle \hat{C} \rangle$$

Esta expresión vale para todo α , por lo tanto, podemos considerar que es una función cuadrática de α que está totalmente sobre el eje de las abscisas.



Esto nos impone restricciones sobre σ_A y σ_B , pues debe tener una única raíz real o raíces complejas, es decir:

$$\alpha_{1,2} = \frac{\langle \hat{C} \rangle \pm \sqrt{\langle \hat{C} \rangle^2 - 4\sigma_A^2\sigma_B^2}}{2\sigma_A^2}$$

El discriminante tiene que ser ≤ 0 :

$$\langle \hat{C} \rangle^2 - 4\sigma_A^2\sigma_B^2 \leq 0 \Rightarrow \sigma_A\sigma_B \geq \frac{|\langle \hat{C} \rangle|}{2} = \frac{|\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle|}{2} \quad (4)$$

Ahora sí obtuvimos una cota mínima exacta. Por ejemplo:

$$[x, p_x] = i\hbar \Rightarrow \sigma_x \sigma_{p_x} \geq \frac{\hbar}{2}$$

Por supuesto debe entenderse que este es el mínimo valor posible. Es decir, cada caso particular puede tener su propia incerteza, pero nunca va a ser más chica que esta.

- De esta relación de incerteza general se ve claramente que aquellos observables que conmutan pueden estar bien definidos simultáneamente. Es decir, puedo hacer mediciones de ellos simultáneas tal que sus dispersiones valgan cero. Y, tal como vimos en la clase anterior, un sistema puede tener asociada una función de onda que tenga ambas magnitudes bien definidas, ya que comparten autofunciones.

- **Ecuación de Schrödinger**

Hasta ahora, todo esto es lo que hemos venido desarrollando y se vio cómo la función de onda $\psi(\vec{x},t)$ contiene información sobre el estado del sistema tal $|\psi(\vec{x},t)|^2$ representa la densidad de probabilidad de que el sistema se encuentre en un cierto estado y cómo cualquier variable dinámica se representa por un operador hermítico con ciertas propiedades. Sin embargo, la gran pregunta es:

Todo muy bien, pero... ¿De dónde sacamos $\psi(\vec{x},t)$?

“Si estamos hablando de ondas, tiene que haber una ecuación de ondas:”

Esto es justamente lo que cuenta Félix Bloch en esta anécdota, que parece ser el disparador para lo que vino después:

*Al final de un coloquio, oí decir a Debye algo parecido a esto:
“Schrödinger, realmente usted no está ahora mismo trabajando en un tema de verdadera importancia ... ¿por qué no nos expone la tesis de De Broglie, que parece haber atraído la atención de algún sector?”. Así, en un coloquio posterior, Schrödinger dio una bellísima explicación de cómo De Broglie asoció una onda con una partícula y cómo obtuvo las reglas de cuantización... exigiendo que una órbita estacionaria tuviera un número entero de longitudes de onda. Cuando Schrödinger hubo terminado, Debye observó que esta manera de hablar era un tanto pueril ... **Para tratar apropiadamente con ondas, debemos tener una ecuación de ondas.***

Félix Bloch, *Discurso en la American Physical Society (1976)*

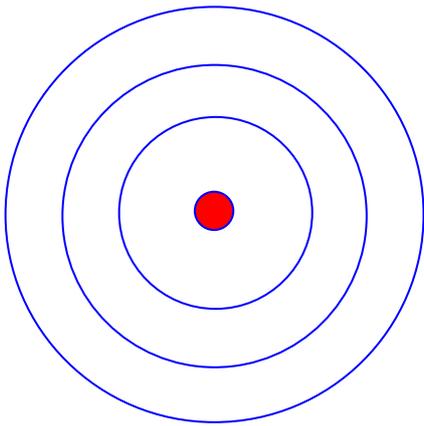
Así nace la Ecuación de Schrödinger...

Vimos que el problema del átomo de hidrógeno de Bohr era equivalente al tener ondas estacionarias. De esta manera, de Broglie logra enumerar los niveles del átomo de H que se adecuan a los datos de la espectroscopía. Volvamos un poco para atrás:

Según Bohr: órbitas “estacionarias” ($\zeta?$), aplicando el principio de correspondencia $\Rightarrow L_n = n\hbar$

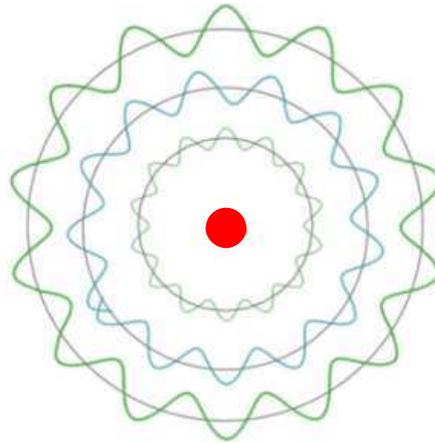
Según de Broglie: relaciones de cuantización \Rightarrow condiciones de ondas estacionarias

Bohr



órbitas "estacionarias" (¿?)
 $\Rightarrow L_n = n\hbar$

De Broglie



ondas estacionarias
 $L_n = n\hbar \Rightarrow 2\pi r = n\lambda$

Lo que hace Schrödinger es intentar poner en forma de ecuación de ondas las ideas de de Broglie. El punto de partida es la ecuación clásica de D'Alambert que dice que, por ejemplo, para una cuerda vibrante con sus extremos atados (lo importante es que no se tenga al tiempo en consideración), la ecuación es ésta:

Ondas estacionarias: ecuación de D'Alambert

$$\nabla^2 \phi(\vec{x}) + k^2 \phi(\vec{x}) = 0$$

La ecuación, incluyendo al tiempo, admite como solución:

$$\psi(\vec{x}, t) = e^{-i\omega t} \phi(\vec{x})$$

Entonces, qué es lo que vamos a hacer? Partiendo de la ecuación de D'Alambert, incluyamos la relación de de Broglie:

$$k = \frac{p}{\hbar}$$

Entonces:

$$\nabla^2 \phi(\vec{x}) + \frac{p^2}{\hbar^2} \phi(\vec{x}) = 0$$

Si la partícula se mueve en un campo conservativo:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{x}) \Rightarrow p^2 = 2m(E - V(\vec{x}))$$

Entonces:

$$\nabla^2 \phi(\vec{x}) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(\vec{x})) \phi(\vec{x}) = 0$$

Reordenando, obtenemos la **ecuación de Schrödinger para el caso estacionario**:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi(\vec{x}) + V(\vec{x})\phi(\vec{x}) = E\phi(\vec{x})$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{x}) = \hat{H} \Rightarrow \text{operador "hamiltoniano"}$$

¡Todo cierra! Recordemos que $\hat{p}^2 = -\hbar^2 \nabla^2$ y, por lo tanto, lo que estamos obteniendo, a partir de esta ecuación de ondas estacionaria, es un problema de autovalores de un operador "energía":

Pero este no es el caso más general ...

La ecuación de D'Alambert es un caso particular de la **ecuación de ondas**:

$$\nabla^2 \psi(\vec{x}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi(\vec{x}, t) = 0$$

que incluye tanto las soluciones estacionarias como no estacionarias. La ecuación de D'Alambert describe bien los modos normales de vibración, pero no describe cuando hay un pulso así:



Por ejemplo:

Mantiene la forma y se propaga de uno a otro extremo.

¿Entonces? La misma limitación tiene la ecuación de Schrödinger estacionaria... vale solo para **estados estacionarios** ($\hat{=}$ ondas estacionarias), pero no vale para

estados más generales.

¿Cómo hacemos? Vamos a hacer lo que ya se había hecho muchas veces a lo largo de la "prehistoria" de la mecánica cuántica:

- Partimos de un *caso particular* \Rightarrow para llegar al caso general
- Ensayemos: partamos de *D'Alambert* \Rightarrow para llegar a la ecuación más general de ondas

Qué es lo que vemos: ω no está bien definida \Rightarrow tiene que desaparecer!

Entonces:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c}$$

Reemplazando en la ec. de D'Alambert:

$$\nabla^2 \phi(\vec{x}) + \frac{\omega^2}{c^2} \phi(\vec{x}) = 0$$

Multiplicando por $e^{-i\omega t}$:

$$\underbrace{\nabla^2 \phi(\vec{x}) e^{-i\omega t}}_{\psi(\vec{x}, t)} + \underbrace{\frac{\omega^2}{c^2} \phi(\vec{x}) e^{-i\omega t}}_{-\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi(\vec{x}, t)} = 0 \Rightarrow$$

los modos normales también satisfacen esta ecuación

Si esto vale para los modos normales, también tiene que valer en general, o sea, cuando ω no esté bien definida.

- Hagamos lo mismo con la ec. de Schrödinger. Dónde está ω ?

Como $E = \hbar\omega \Rightarrow$ tiene que desaparecer esa dependencia!

- Sigo los mismos pasos que en el caso anterior:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi(\vec{x})+V(\vec{x})\phi(\vec{x})=E\phi(\vec{x})$$

Multiplicando por $e^{-i\omega t}$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\underbrace{\phi(\vec{x})e^{-i\omega t}}_{\psi(\vec{x},t)}+V(\vec{x})\underbrace{\phi(\vec{x})e^{-i\omega t}}_{\psi(\vec{x},t)}=\underbrace{\hbar\omega\phi(\vec{x})e^{-i\omega t}}_{i\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{x},t)}$$

Entonces:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{x},t)+V(\vec{x})\psi(\vec{x},t)=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{x},t)}$$

Esta es la ecuación de Schrödinger más general (caso estacionario y no estacionario)

- Notemos:

$$\diamond \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{x})\right)\phi(\vec{x})=E\phi(\vec{x}) \underset{(i\ de\ t)}{\rightleftharpoons} \hat{H}\phi(\vec{x})=E\phi(\vec{x})$$

es una ecuación de autovalores ($e^{-i\omega t}$ se factoriza)

$$\diamond \text{ Estados estacionarios: } \psi(\vec{x},t)=\phi(\vec{x})e^{-i\omega t}$$

$$\diamond \hat{H}\psi(\vec{x},t)=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{x},t)\Rightarrow \hat{H}=i\hbar\underbrace{\frac{\partial}{\partial t}}_{\equiv \text{operador Hamiltoniano}} \text{ se ve porqué } \Delta E \Delta t \approx \hbar$$

- Para un estado estacionario:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle(t) &= \int \psi^*(\vec{x},t)\hat{A}\psi(\vec{x},t)d^3x = \int \phi^*(\vec{x})e^{i\omega t}\hat{A}\phi(\vec{x})e^{-i\omega t}d^3x \\ &= \int \phi^*(\vec{x})\hat{A}\phi(\vec{x})d^3x = \langle \hat{A} \rangle(t=0) \quad i\ de\ t \end{aligned}$$

Esto muestra porqué hablamos de estados estacionarios: los valores medios son independientes del tiempo.

- Ecuación de evolución de $\langle \hat{A} \rangle$ y constantes de movimiento

Aplicamos la ecuación de Schrödinger para encontrar, en general, cómo evoluciona en el tiempo el valor medio de un observable. Calculemos:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \hat{A} \rangle}{dt} &= \frac{d}{dt} \int_{\mathbb{V}\vec{x}} \psi^* \hat{A} \psi d^3x = \\ &= \int_{\mathbb{V}\vec{x}} \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \hat{A} \psi d^3x + \int_{\mathbb{V}\vec{x}} \psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \psi d^3x + \int_{\mathbb{V}\vec{x}} \psi^* \hat{A} \frac{\partial \psi}{\partial t} d^3x \end{aligned}$$

- Usando Schrödinger:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \psi \quad \text{y} \quad \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \hat{H}^* \psi^*$$

$$\frac{d\langle \hat{A} \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \int_{\mathbb{V}^3} [(\hat{H}^* \psi^*) \hat{A} \psi - \psi^* \hat{A} \hat{H} \psi] d^3x + \int_{\mathbb{V}^3} \psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \psi d^3x$$

Como H es hermítico, $H^* = H^\dagger \Rightarrow$ está aplicado sobre ψ^* y no está aplicado sobre $\hat{A} \psi \Rightarrow$ lo damos vuelta:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \hat{A} \rangle}{dt} &= \frac{i}{\hbar} \int_{\mathbb{V}^3} [\psi^* \hat{H} \hat{A} \psi - \psi^* \hat{A} \hat{H} \psi] d^3x + \int_{\mathbb{V}^3} \psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \psi d^3x \\ &= \frac{i}{\hbar} \int_{\mathbb{V}^3} [\psi^* (\hat{H} \hat{A} - \hat{A} \hat{H}) \psi] d^3x + \int_{\mathbb{V}^3} \psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \psi d^3x \end{aligned}$$

$$\boxed{\frac{d\langle \hat{A} \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle} \quad \text{ecuación de evolución}$$

- En mecánica cuántica, \hat{A} constante de movimiento $\Rightarrow \frac{d\langle \hat{A} \rangle}{dt} = 0$

Entonces, debe darse:

- $\frac{\partial \hat{A}}{\partial t} = 0$ (\hat{A} es independiente del tiempo – generalmente es así en el formalismo de Schrödinger)
- $[\hat{H}, \hat{A}] = 0 \Rightarrow$ operadores que conmutan con \hat{H}

Consecuencias:

Si \hat{A} cte de movimiento:

❖ $\langle \hat{A} \rangle$ independiente del tiempo.

❖ \hat{A} y \hat{H} pueden estar bien definidas simultáneamente (recordar $\sigma_A \sigma_B \geq \frac{|\langle [A, B] \rangle|}{2}$)

\hat{A} y \hat{H} tienen un conjunto de autofunciones comunes. Esto es muy importante, ya que, como en mecánica clásica, en mecánica cuántica usamos las constantes de movimiento para resolver un problema. También, como en mecánica clásica, vamos a ver que cada constante de movimiento está relacionada con una propiedad de simetría del sistema. Por lo tanto, dado un problema, se pueden buscar las constantes de movimiento buscando qué operadores conmutan con \hat{H} o cuáles son las propiedades de simetría del sistema. Entonces, vamos a plantear:

$$\hat{H} \psi = E \psi$$

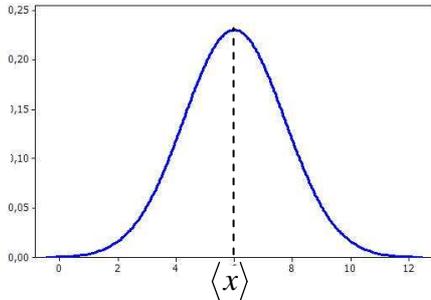
$$\hat{A} \psi = A \psi$$

y, en general, el estado del sistema va a quedar especificado por el valor de la energía y de las constantes de movimiento. (Cuidado: vamos a ver que esto tiene algunas restricciones).

- Una aplicación de la ecuación de evolución...

El límite clásico de la mecánica cuántica. Teorema de Ehrenfest

Sea $\psi(x,t)$ la función de onda (en una dimensión) que describe el estado de la partícula, $\langle x \rangle$ el centro del paquete, y $\langle x \rangle(t)$ la trayectoria seguida por el centro del paquete (no la de la partícula! ya sabemos que no podemos hablar de “trayectoria de una partícula”, cuyo estado está descrito por el paquete como un todo, que, inevitablemente, tiene una cierta extensión espacial.



- Dejo como *Ejercicio*, Mostrar que (de las 2 formas, de primeros principios y usando la ecuación de evolución)

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\langle x \rangle}{dt} &= \frac{1}{m} \langle p_x \rangle \\ \frac{d\langle p_x \rangle}{dt} &= - \left\langle \frac{\partial V(x)}{\partial x} \right\rangle = \langle F_x \rangle \end{aligned} \right\} \frac{d^2 \langle x \rangle}{dt^2} = \frac{1}{m} \langle F_x \rangle$$

Estas ecuaciones parecen las ecuaciones clásicas en promedio...

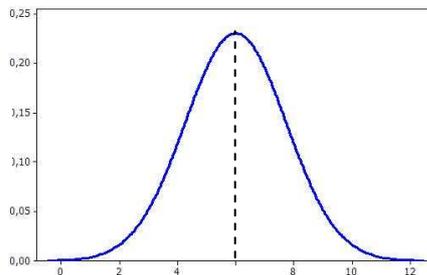
- *Pregunta (capciosa...)*:

El centro del paquete, $\langle x \rangle$, ¿obedece entonces ecuaciones clásicas? Se comporta clásicamente?

Respuesta: ¡No! Veamos por qué

$$\underbrace{\langle F_x \rangle}_{F_x \text{ promediado sobre } \Delta x} \neq \underbrace{F_x}_{F_x \text{ aplicada sobre } \langle x \rangle}$$

Caso límite: si $\Delta x \ll$ otras distancias involucradas, se puede aproximar el paquete por su centro e ignorar el principio de incerteza. En ese caso, no hay diferencia apreciable entre la descripción clásica y la cuántica de la partícula. Estamos en lo que se llama el “límite clásico”.



- Algo ¿contradictorio? con lo anterior: Cámara de niebla

En física de partículas se usa un dispositivo que se llama cámara de niebla (o, eventualmente, de burbujas) para visualizar el paso de partículas subatómicas. Es un compartimento cerrado que se lo llena de niebla (es decir, pequeñas gotas de agua en suspensión) y se hacen pasar partículas subatómicas por su

interior. A su paso, estas partículas van desprendiendo electrones de las gotitas de agua (las ionizan) y por lo tanto, se observa un rastro brillante (formado por las gotitas ionizadas) que va mostrando por dónde pasa la partícula subatómica. La pregunta es. Dijimos que no se pueden definir trayectorias para estos entes. Pero, no es esto la trayectoria de la partícula? Se los dejo para pensar

- **Corriente de probabilidad (Max Born – 1926)**

Jugó un papel central en la aceptación de la interpretación probabilística de la función de onda.

- Vamos a encontrar algunas propiedades de la densidad de probabilidad $\rho(\vec{x}, t)$:

$$\Rightarrow \rho(\vec{x}, t) = |\psi(\vec{x}, t)|^2$$

$$\Rightarrow \int_{\forall \vec{x}} \rho(\vec{x}, t) d^3x = 1 \Rightarrow$$

como función del tiempo, no tiene por qué estar igualmente repartida en todo el espacio $\forall t \Rightarrow$ puede desplazarse como un fluido sujeto a la condición $m = cte$ (en este caso, será probabilidad sobre todo el espacio = cte)

Los fluidos o la carga eléctrica satisfacen una ecuación de continuidad que dice que, punto a punto, todo el fluido (la carga) que entra, sale (por conservación de la masa o de la carga)

Conservación	$\left\{ \begin{array}{c} m \\ q \\ \text{probabilidad (?)} \end{array} \right\}$	<i>ecuación de continuidad</i> $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J} = 0$
--------------	---	---

➤ Veamos si podemos encontrar una ecuación de continuidad para la probabilidad. Tenemos que

“fabricarnos” una $\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} |\psi|^2 = \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t}$

➤ Partiendo de la ecuación de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi$$

Multiplico por ψ^* :

$$i\hbar \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \psi^* \nabla^2 \psi + \psi^* V\psi \quad (5)$$

Conjugando esta ecuación, resulta:

$$-i\hbar \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \psi \nabla^2 \psi^* + \psi V\psi^* \quad (6)$$

donde $V \in \mathbf{R}$ (salvo que haya un campo magnético \vec{B}). Restando (5)-(6):

$$i\hbar \underbrace{\left[\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right]}_{\frac{\partial \rho}{\partial t}} = -\frac{\hbar^2}{2m} [\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*]$$

El laplaciano es la divergencia del gradiente:

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} [\psi^* \nabla \cdot (\nabla \psi) - \psi \nabla \cdot (\nabla \psi^*)]$$

➤ Usamos la siguiente identidad vectorial:

$$\nabla \cdot (\lambda \vec{A}) = \lambda \nabla \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \nabla \lambda \quad \Rightarrow \quad \lambda \nabla \cdot \vec{A} = \nabla \cdot (\lambda \vec{A}) - \vec{A} \cdot \nabla \lambda$$

con lo que:

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\underbrace{\psi^* \nabla \cdot (\nabla \psi)}_{\nabla \cdot (\psi^* \nabla \psi) - \nabla \psi \cdot \nabla \psi^*} - \underbrace{\psi \nabla \cdot (\nabla \psi^*)}_{\nabla \cdot (\psi \nabla \psi^*) - \nabla \psi^* \cdot \nabla \psi} \right]$$

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\nabla \cdot (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \underbrace{(\nabla \psi^* \cdot \nabla \psi - \nabla \psi \cdot \nabla \psi^*)}_{=0} \right]$$

➤ Finalmente:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\hbar}{2mi} \nabla \cdot (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*)$$

con lo que, queda definido la *densidad de corriente de probabilidad* \vec{J} :

$$\vec{J} = \frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*)$$

y la ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J} = 0$$

➤ Extraña forma la de \vec{J} , ¿no? Interpretemos:

$$\begin{aligned} \vec{J} &= \frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \\ &= \frac{1}{2m} [\psi^* (-i\hbar \nabla) \psi + \psi (i\hbar \nabla) \psi^*] \\ &= \frac{1}{2m} [\psi^* \hat{p} \psi + \psi \hat{p}^* \psi^*] = \frac{1}{2} \left[\psi^* \frac{\hat{p}}{m} \psi + (\psi^* \frac{\hat{p}}{m} \psi)^* \right] \end{aligned}$$

➤ Entonces:

$$\vec{J} = \text{Re} \left[\psi^* \frac{\hat{p}}{m} \psi \right]$$

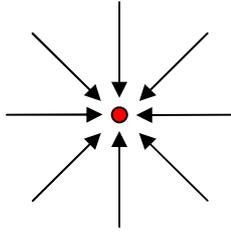
Forma “mecano cuántica” de densidad de corriente: *densidad* (de probabilidad = $\frac{d^3 N}{Nd^3 x} \equiv$ fracción de partículas por u de V) por la velocidad (operador) con que se desplaza. Estadísticamente está representando el **flujo de partículas**.

➤ Volviendo a la *ecuación de continuidad*:

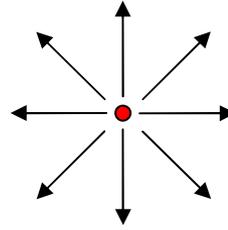
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J} = 0$$

como dijimos, representa la *conservación* (en este caso) de la probabilidad en forma diferencial. La div de un campo vectorial en un punto es el flujo de ese campo vectorial por unidad de volumen, cuando el

volumen tiende a 0. Por lo tanto, si $\nabla \cdot \vec{J} > 0$, las líneas de corriente se alejan del punto y la densidad disminuye. Lo contrario, si $\nabla \cdot \vec{J} < 0$, las líneas confluyen al punto y aumenta la densidad.



$$\nabla \cdot \vec{J} < 0 \Rightarrow \rho \text{ aumenta}$$



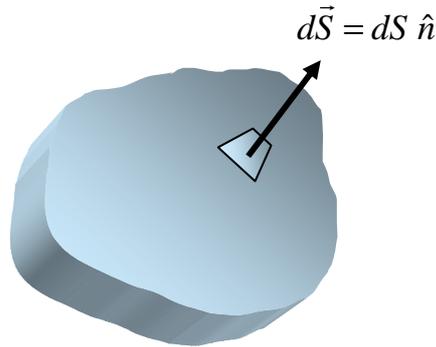
$$\nabla \cdot \vec{J} > 0 \Rightarrow \rho \text{ decrece}$$

➤ Integrando sobre un volumen V :

$$\int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} d^3x = - \int_V \nabla \cdot \vec{J} d^3x$$

Por el teo de la divergencia:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho d^3x = - \oint_{S(V)} \vec{J} \cdot d\vec{S}$$



donde: $\left\{ \begin{array}{l} \int_V \rho d^3x \equiv \text{prob. de encontrar una part. en } V \\ - \oint_{S(V)} \vec{J} \cdot d\vec{S} \equiv \text{flujo entrante} - \text{flujo saliente} \end{array} \right.$

Entonces, se puede interpretar esto, desde un punto de vista estadístico como que:

❖ *La probabilidad de encontrar una partícula dentro de un recinto va variando con el tiempo debido a la fracción de partículas que entran o salen del recinto.*

Ejemplo: \vec{J} para una partícula libre cuya función de onda sea una onda plana (no es una “buena función de onda, pero va a ser útil cuando resolvamos problemas en una dimensión. Además, puede considerarse como una componente de un paquete de ondas.)

$$\psi(\vec{x}, t) = A e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)} \text{ con } \hbar \omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$\rho(\vec{x}, t) = |\psi(\vec{x}, t)|^2 = |A|^2$$

$$\vec{J}(\vec{x}, t) = \frac{\hbar}{2mi} [A^* e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)} (i\vec{k}) A e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)} - A e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)} (-i\vec{k}) A^* e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)}]$$

$$\vec{J}(\vec{x}, t) = |A|^2 \frac{\hbar \vec{k}}{m}$$

Notar que es *i* de $t \Rightarrow$ estacionario

Este resultado es justamente que la corriente es el producto de la densidad por la velocidad que tiene la partícula cuyo impulso es $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ (recordar que la onda plana está totalmente delocalizada).

- **Condiciones de contorno de la función de onda**

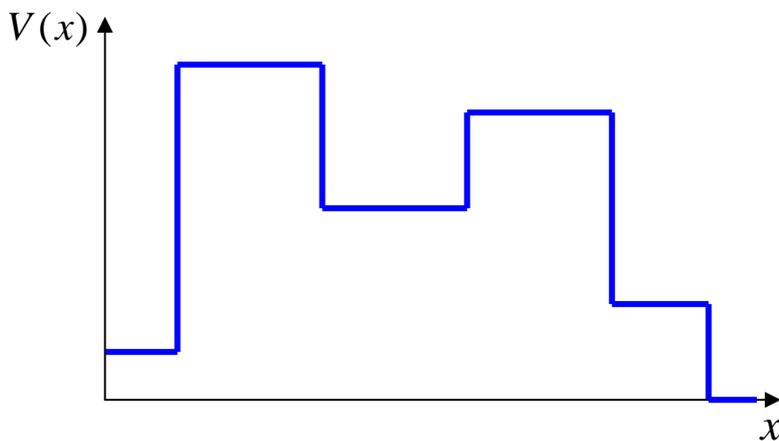
➤ \vec{J} nos da información sobre las condiciones de contorno que debe cumplir la función de onda. Si bien hay métodos más “ortodoxos” para determinar dichas condiciones (Teórica 2), podemos determinar dichas condiciones de contorno, no en forma tan precisa y elegante, pero sí con sentido físico.

➤ Por ejemplo, supongamos una partícula que se está moviendo en un campo de fuerzas cuyo potencial $V(x)$ es discontinuo (esto es una aproximación, ya vamos a ver en qué casos es válida!)

⇒ El flujo de probabilidad al atravesar una discontinuidad tiene que ser continuo: tanta probabilidad entra a esa zona del espacio como sale (no puede quedar probabilidad “atrapada” en la discontinuidad) ⇒

\vec{J} debe ser una función continua ⇒ por la forma funcional de \vec{J} , entonces ψ y $\nabla\psi$ deben ser continuas.

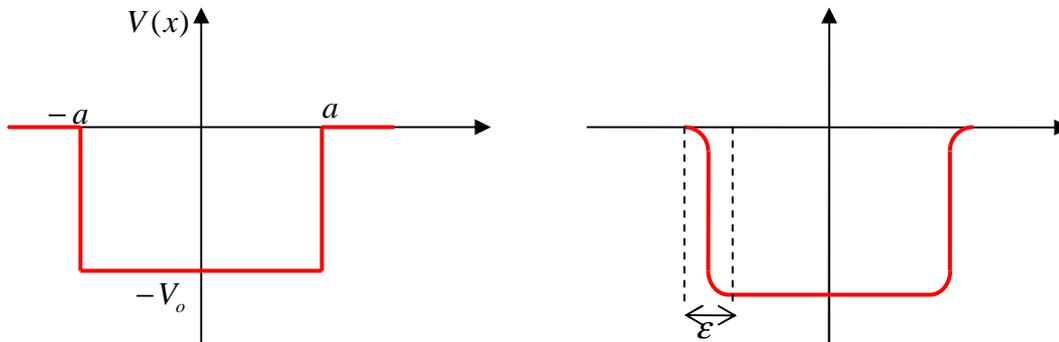
Con esto, ya tenemos los elementos necesarios y suficientes para encarar problemas de mecánica cuántica.



Clase 19: Potenciales en una dimensión – Pozo finito

Vamos a resolver algunos problemas de potenciales en una dimensión. Qué significa *resolver* en mecánica cuántica? Pues resolver un potencial es encontrar las energías y los estados posibles de una partícula sometida a ese potencial.

- Sea una partícula que se encuentra en una zona donde el potencial es un pozo finito.



Podría ser una versión ultrasimplificada de un núcleo atómico. Por supuesto, es una aproximación ya que no existen potenciales discontinuos, pero es una buena aproximación mientras la región de variación sea mucho menor que las dimensiones típicas del problema, es decir, el ancho del pozo, $\epsilon \ll 2a$. También, teniendo en cuenta las propiedades ondulatorias de la partícula, tenemos que pedir que $\epsilon \ll \Delta\lambda$, donde $\Delta\lambda$ es el orden de magnitud de la longitud de onda de la partícula.

El potencial es:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & x \leq -a & \text{región 1} \\ -V_0 & -a \leq x \leq a & \text{región 2} \\ 0 & x \geq a & \text{región 3} \end{cases}$$

Vamos a calcular los estados estacionarios, por lo que, como hemos visto, la parte temporal de la función de onda se factoriza:

$$\psi(\vec{x}, t) = \varphi(\vec{x})e^{-i\omega t} \quad \text{donde } \omega = \frac{E}{\hbar}$$

Consideramos la ecuación de Schrödinger para el caso estacionario:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{x}) \right] \varphi(\vec{x})e^{-i\omega t} = E\varphi(\vec{x})e^{-i\omega t} \quad \text{la parte temporal se simplifica.}$$

Como el problema es en una dimensión, $\nabla^2 \equiv \frac{d^2}{dx^2}$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \varphi(x) = E\varphi(x)$$

Como el potencial no es continuo, planteamos la ecuación de Schrödinger en cada una de las regiones y empalmamos la solución con las condiciones de contorno.

Tenemos que considerar, además, que hay 2 casos:

a) $-V_o \leq E \leq 0$

b) $E > 0$

Las soluciones (y el comportamiento de la partícula, en consecuencia) van a ser distintas considerando los dos casos posibles. (si a alguien se le ocurre plantear el caso $E < -V_o$, es libre de hacerlo, pero va a encontrar que la solución es nula). Comencemos por:

- a) $-V_o \leq E \leq 0$

Para esta zona de energías, los estados son *estados ligados*. Clásicamente, la partícula estaría atrapada en el pozo de potencial.

Planteamos para las tres zonas:

$$1) -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi_1(x) = E \varphi_1(x)$$

$$2) -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi_2(x) - V_o \varphi_2(x) = E \varphi_2(x)$$

$$3) -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi_3(x) = E \varphi_3(x)$$

Noten que no son tres funciones de onda diferentes, sino los tres “trozos” de la función de onda para cada región. Es decir:

$$\varphi(x) = \begin{cases} \varphi_1(x) & x \leq -a \\ \varphi_2(x) & -a \leq x \leq a \\ \varphi_3(x) & x \geq a \end{cases} \text{ con energía } E$$

Reordenemos las ecuaciones para reconocerlas, liberando la derivada segunda:

$$1) \frac{d^2}{dx^2} \varphi_1(x) + \frac{2m}{\hbar^2} E \varphi_1(x) = 0$$

$$2) \frac{d^2}{dx^2} \varphi_2(x) + \frac{2m}{\hbar^2} (V_o + E) \varphi_2(x) = 0$$

$$3) \frac{d^2}{dx^2} \varphi_3(x) + \frac{2m}{\hbar^2} E \varphi_3(x) = 0$$

Definimos dos constantes (noten que contienen a la energía y que son positivas):

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (V_o + E) > 0 \quad \gamma^2 = -\frac{2m}{\hbar^2} E > 0 \quad (\text{recuerden que, en este caso, } E < 0)$$

Como k y γ tienen dos valores posibles (< 0 ó > 0), consideremos $k > 0$ y $\gamma > 0$.

Entonces:

$$1) \frac{d^2}{dx^2} \varphi_1(x) - \gamma^2 \varphi_1(x) = 0$$

$$2) \frac{d^2}{dx^2} \varphi_2(x) + k^2 \varphi_2(x) = 0$$

$$3) \frac{d^2}{dx^2} \varphi_3(x) - \gamma^2 \varphi_3(x) = 0$$

Son tres ecuaciones de Euler homogéneas, cuyas soluciones son (elegimos alguna de las posibilidades):

$$1) \varphi_1(x) = A_1 e^{\gamma x} + B_1 e^{-\gamma x}$$

$$2) \varphi_2(x) = C \cos(kx + \alpha)$$

$$3) \varphi_3(x) = A_3 e^{\gamma x} + B_3 e^{-\gamma x}$$

• Para encontrar las constantes y empalmar las tres soluciones, aplicamos las condiciones de contorno.

Una primera condición es que las funciones de onda deben ser acotadas, es decir, $\rightarrow 0$ en los extremos.

Esto es condición de que sean *estados ligados*. Entonces:

$$\varphi_1(x \rightarrow -\infty) \rightarrow 0 \Rightarrow B_1 = 0 \Rightarrow \varphi_1(x) = A_1 e^{\gamma x}$$

$$\varphi_3(x \rightarrow +\infty) \rightarrow 0 \Rightarrow A_3 = 0 \Rightarrow \varphi_3(x) = B_3 e^{-\gamma x}$$

Las otras condiciones de contorno son que la función de onda y su derivada deben ser continuas.

Entonces, planteamos en las discontinuidades del potencial, y dividimos las ecuaciones 2 a 2:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_1(-a) = \varphi_2(-a) &\Rightarrow A_1 e^{-\gamma a} = C \cos(-ka + \alpha) \\ \frac{d\varphi_1}{dx} \Big|_{x=-a} = \frac{d\varphi_2}{dx} \Big|_{x=-a} &\Rightarrow A_1 \gamma e^{-\gamma a} = -kC \operatorname{sen}(-ka + \alpha) \end{aligned} \right\} \gamma = -k \operatorname{tg}(-ka + \alpha) = k \operatorname{tg}(ka - \alpha) \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} \varphi_3(a) = \varphi_2(a) &\Rightarrow B_3 e^{-\gamma a} = C \cos(ka + \alpha) \\ \frac{d\varphi_3}{dx} \Big|_{x=a} = \frac{d\varphi_2}{dx} \Big|_{x=a} &\Rightarrow -B_3 \gamma e^{-\gamma a} = -kC \operatorname{sen}(ka + \alpha) \end{aligned} \right\} \gamma = k \operatorname{tg}(ka + \alpha) \quad (2)$$

La última condición de contorno es que la función de onda debe estar normalizada:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^*(x) \varphi(x) dx = 1$$

$$\int_{-\infty}^{-a} \varphi_1^*(x) \varphi_1(x) dx + \int_{-a}^a \varphi_2^*(x) \varphi_2(x) dx + \int_a^{\infty} \varphi_3^*(x) \varphi_3(x) dx = 1$$

$$\int_{-\infty}^{-a} |\varphi_1(x)|^2 dx + \int_{-a}^a |\varphi_2(x)|^2 dx + \int_a^{\infty} |\varphi_3(x)|^2 dx = 1$$

• Las condiciones (1) y (2) deben ser iguales, entonces:

$$k \operatorname{tg}(ka - \alpha) = k \operatorname{tg}(ka + \alpha) \Rightarrow \text{esta condición nos va a dar los posibles valores de } \alpha .$$

Definamos: $y = ka - \alpha$:

$$k \operatorname{tg}(y) = k \operatorname{tg}(y + 2\alpha) \Rightarrow 2\alpha = n\pi \Rightarrow \alpha = n \frac{\pi}{2}$$

Dados los posibles valores de α , tenemos 2 tipos de soluciones, dependiendo si n es par o impar:

1) **n par** $\Rightarrow n = 2m$

$$\varphi_2(x) = C \cos(kx + m\pi) = \pm C \cos(kx) \equiv C \cos(kx) \text{ (el sg no importa; está implícito en } C)$$

Esto corresponde a las soluciones *pares o simétricas* $\Rightarrow \gamma = k \operatorname{tg}(ka)$ (3)

2) **n impar** $\Rightarrow n = 2m + 1$

$$\varphi_2(x) = C \cos(kx + \frac{2m+1}{2}\pi) = \pm C \operatorname{sen}(kx) \equiv C \operatorname{sen}(kx)$$

Esto corresponde a soluciones *impares o antisimétricas* $\Rightarrow \gamma = -k \operatorname{ctg}(ka)$ (4)

• Replantando las condiciones de contorno:

1) **n par:**

$$\left. \begin{aligned} A_1 e^{-\gamma a} &= C \cos(-ka) = C \cos(ka) \\ A_1 \gamma e^{-\gamma a} &= -k C \operatorname{sen}(-ka) = k C \operatorname{sen}(ka) \\ B_3 e^{-\gamma a} &= C \cos(ka) \\ B_3 \gamma e^{-\gamma a} &= -k C \operatorname{sen}(ka) \end{aligned} \right\} \begin{aligned} A_1 &= B_3 \\ C &= A_1 \frac{\gamma e^{-\gamma a}}{k \operatorname{sen}(ka)} \end{aligned}$$

2) **n impar:**

$$\left. \begin{aligned} A_1 e^{-\gamma a} &= C \operatorname{sen}(-ka) = -C \operatorname{sen}(ka) \\ A_1 \gamma e^{-\gamma a} &= k C \cos(-ka) = k C \cos(ka) \\ B_3 e^{-\gamma a} &= C \operatorname{sen}(ka) \\ B_3 \gamma e^{-\gamma a} &= -k C \cos(ka) \end{aligned} \right\} \begin{aligned} A_1 &= -B_3 \\ C &= A_1 \frac{\gamma e^{-\gamma a}}{k \cos(ka)} \end{aligned}$$

Noten que todas las constantes quedan en función de A_1 , Esta se encuentra con la condición de normalización.

• Todavía falta encontrar las energías. Las condiciones (3) y (4) nos van a dar las energías permitidas.

Como son ecuaciones trascendentes, vamos a arreglarlas un poco:

1) Para las *funciones pares*:

$$\gamma = k \operatorname{tg}(ka)$$

$$\gamma^2 = k^2 \operatorname{tg}^2(ka) \Rightarrow -\frac{2mE}{\hbar^2} = \frac{2m(V_o + E)}{\hbar^2} \operatorname{tg}^2(ka)$$

$$\text{Como } \gamma^2 = \frac{2mV_o}{\hbar^2} - k^2 = k^2 \operatorname{tg}^2(ka) \Rightarrow \frac{2mV_o}{\hbar^2} = k^2 (1 + \operatorname{tg}^2(ka)) = \frac{k^2}{\cos^2(ka)}$$

$$\Rightarrow \cos^2(ka) = \frac{\hbar^2}{(2mV_o)} k^2 \frac{a^2}{a^2} \text{ (multiplico y divido por } a^2 \text{ para que quede todo en función de } ka)$$

$$\Rightarrow \cos^2(ka) = \frac{\hbar^2}{(2mV_o a^2)} (ka)^2$$

Sacando la raíz:

$$\cos(ka) = \pm \left(\frac{\hbar^2}{2mV_0 a^2} \right)^{\frac{1}{2}} (ka) \Rightarrow \boxed{|\cos(ka)| = \left(\frac{\hbar^2}{2mV_0 a^2} \right)^{\frac{1}{2}} (ka)}$$

Hay que considerar algo más. Como $\gamma = ktg(ka)$ y consideramos que $k > 0$ y $\gamma > 0$, entonces:

$$tg(ka) > 0 \Rightarrow \boxed{(ka) \in 1^{er} \text{ y } 3^{er} \text{ cuadrante}}$$

2) Para las *funciones impares*:

$$\gamma = -kctg(ka)$$

Se los dejo como ejercicio. La condición resulta:

$$\boxed{|\sen(ka)| = \left(\frac{\hbar^2}{2mV_0 a^2} \right)^{\frac{1}{2}} (ka)}$$

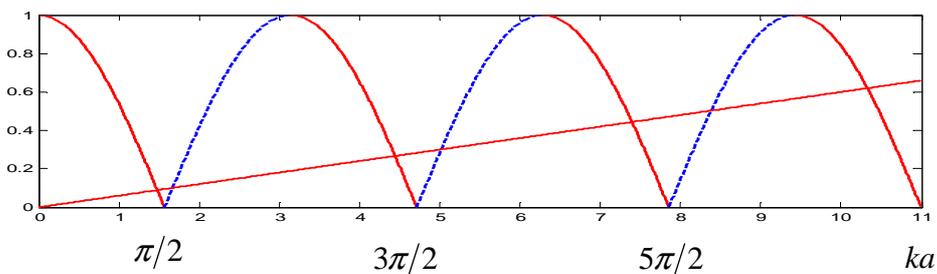
Pero ahora

$$tg(ka) < 0 \Rightarrow \boxed{(ka) \in 2^{do} \text{ y } 4^{to} \text{ cuadrante}}$$

• Resumiendo:

1) *Pares o simétricas*:

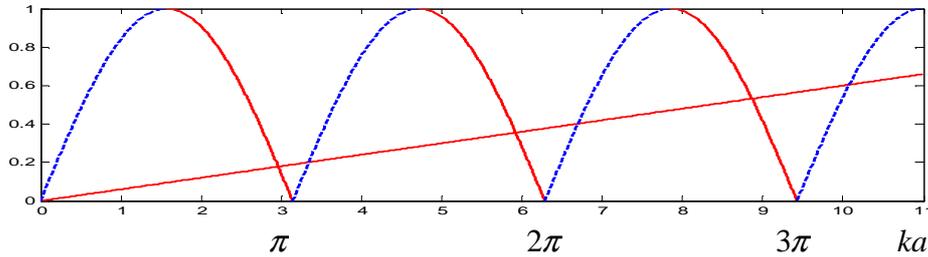
$$\boxed{\begin{aligned} |\cos(ka)| &= \left(\frac{\hbar^2}{2mV_0 a^2} \right)^{\frac{1}{2}} (ka) \\ (ka) &\in 1^{er} \text{ y } 3^{er} \text{ cuadrante} \end{aligned}}$$



2) Impares o antisimétricas:

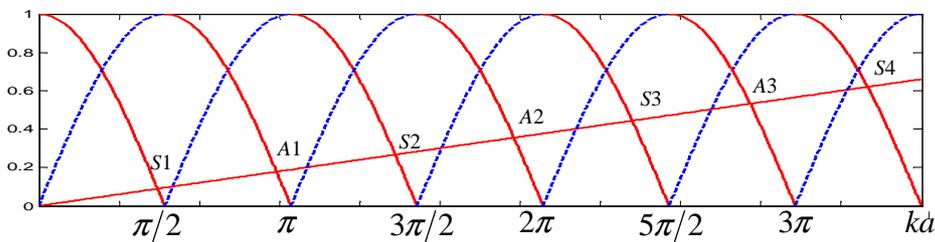
$$|\text{sen}(ka)| = \left(\frac{\hbar^2}{2mV_o a^2} \right)^{\frac{1}{2}} (ka)$$

$(ka) \in 2^{\text{do}}$ y 4^{to} cuadrante



Los puntos de intersección entre la recta (roja) y las líneas llenas (rojas) de las figuras marcan los valores de (ka) que son solución de las ecuaciones trascendentes, mientras que las líneas punteadas muestran donde no hay soluciones.

Para visualizar mejor las soluciones, grafiquemos ambos conjuntos en un único gráfico:



- Podemos notar que, cuanto más profundo es el pozo (mayor V_o), la pendiente de la recta es menor y se tienen más estados ligados. En particular, si $V_o \rightarrow \infty$, tengo infinitos estados ligados; si $V_o \rightarrow 0$, tengo un único estado ligado, simétrico. Se obtienen niveles de energía discretos.
- Las energías tienen expresión analítica en el caso que $V_o \rightarrow \infty$ (pozo infinito – recordar que “infinito” en física, significa muy grande respecto de otras dimensiones). En ese caso:

$$ka = n \frac{\pi}{2} \Rightarrow k^2 = \frac{n^2 \pi^2}{4a^2} = \frac{2m}{\hbar^2} (V_o + E)$$

$$\Rightarrow E_n = -V_o + \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{8ma^2}$$

- Observemos que, contrariamente a lo que sucede clásicamente, la mínima energía (tanto para el pozo finito como para el infinito) no es $-V_o$. Esto es una consecuencia del principio de incerteza, ya que la

mínima energía tiene que ser compatible con la mínima incerteza entre la posición de la partícula y su impulso (y esta, no es cero). Calculemos cuali-cuantitativamente esa energía mínima, teniendo en cuenta el principio de incerteza, en el caso del pozo infinito:

Si $\Delta x \Delta p \approx h/2$ (un valor mayor o igual a $\hbar/2$) y $\Delta x \approx 2a$ (ancho del pozo)

Entonces: $\Delta p \approx h/4a$

La mínima incerteza que vamos a tener en la energía cinética será:

$$\Delta T = \frac{(\Delta p)^2}{2m} = \frac{h^2}{2m(4a)^2} = \frac{(2\pi\hbar)^2}{8m4a^2} = \frac{\pi^2\hbar^2}{8ma^2}$$

esto es justamente el ΔE por sobre $-V_0$ en el primer nivel

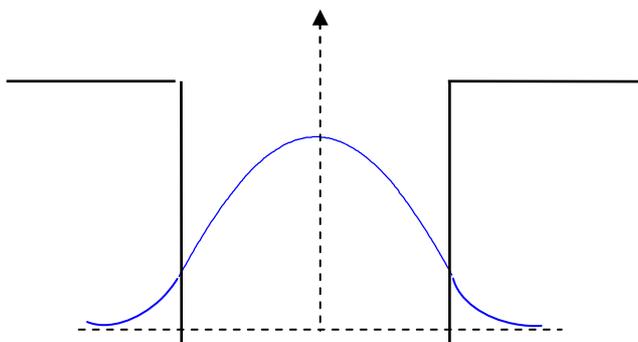
del pozo infinito. Más allá del valor cuantitativo (que obtenemos por haber asignado una incerteza igual a $h/2$), lo que esto muestra es que, por el principio de incerteza, la partícula nunca puede tener una energía igual al mínimo de energía potencial.

- Veamos qué pinta tienen las autofunciones. Del gráfico se observa que las soluciones simétricas y antisimétricas se van alternando, empezando por una simétrica. Grafiquemos las tres primeras *densidades de probabilidad* (no las funciones de onda). Superponemos el gráfico de la densidad de probabilidad con el pozo de potencial, para que se vea por dónde se extiende la función.

- $n = 1$: función simétrica 1 (S1)

$$\varphi_{S1}(x) \propto \begin{cases} e^{\gamma_1 x} & x \leq -a \\ \cos(k_1 x) & -a \leq x \leq a \\ e^{-\gamma_1 x} & x \geq a \end{cases} \Rightarrow |\varphi_{S1}(x)|^2 \propto \begin{cases} e^{2\gamma_1 x} & x \leq -a \\ \cos^2(k_1 x) & -a \leq x \leq a \\ e^{-2\gamma_1 x} & x \geq a \end{cases}$$

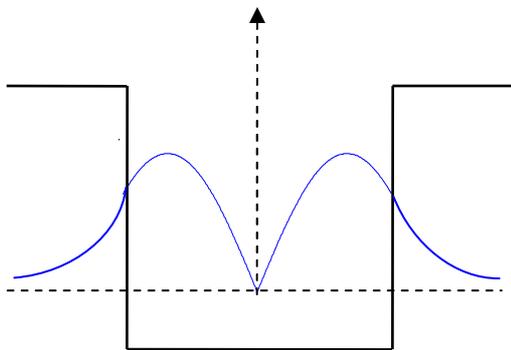
$$\text{Como } k_1 a \leq \frac{\pi}{2} \Rightarrow \frac{2\pi}{\lambda_1} a \leq \frac{\pi}{2} \Rightarrow \lambda_1 \geq 4a$$



El cos no tiene ningún nodo en la zona del pozo.
Fuera del pozo, empalma con las exponenciales.

- $n = 2$: función antisimétrica 1 (A1)

$$\varphi_{A1}(x) \propto \begin{cases} e^{\gamma_2 x} & x \leq -a \\ \text{sen}(k_2 x) & -a \leq x \leq a \\ e^{-\gamma_2 x} & x \geq a \end{cases} \Rightarrow |\varphi_{A1}(x)|^2 \propto \begin{cases} e^{2\gamma_2 x} & x \leq -a \\ \text{sen}^2(k_2 x) & -a \leq x \leq a \\ e^{-2\gamma_2 x} & x \geq a \end{cases}$$



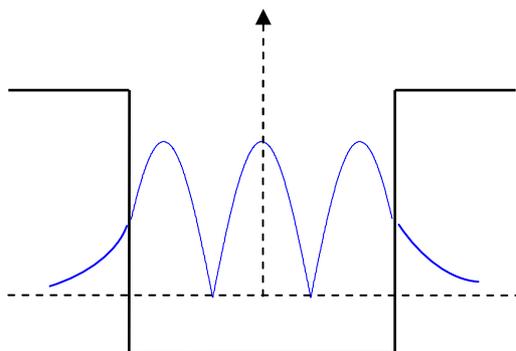
$$\frac{\pi}{2} \leq k_2 a \leq \pi \Rightarrow \frac{\pi}{2} \leq \frac{2\pi}{\lambda_2} a \leq \pi$$

$$\Rightarrow \boxed{2a \leq \lambda_2 \leq 4a}$$

Tiene un único nodo en la zona del pozo. Fuera del pozo empalma con las exponenciales.

- $n = 3$: función simétrica 2 ($S2$)

$$\varphi_{S2}(x) \propto \begin{cases} e^{\gamma_3 x} & x \leq -a \\ \cos(k_3 x) & -a \leq x \leq a \\ e^{-\gamma_3 x} & x \geq a \end{cases} \Rightarrow |\varphi_{S2}(x)|^2 \propto \begin{cases} e^{2\gamma_3 x} & x \leq -a \\ \cos^2(k_3 x) & -a \leq x \leq a \\ e^{-2\gamma_3 x} & x \geq a \end{cases}$$



$$\pi \leq k_3 a \leq \frac{3\pi}{2} \Rightarrow \pi \leq \frac{2\pi}{\lambda_3} a \leq \frac{3\pi}{2}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{2}{3}a \leq \lambda_3 \leq a} \text{ o bien: } 1 \leq \frac{2a}{\lambda_3} \leq \frac{3}{2}$$

Es decir que entran entre 1 y $\frac{3}{2}$ de longitudes de onda dentro del pozo. Presenta dos nodos y fuera del pozo, empalma con las exponenciales.

- Noten que los sg = (en los \leq) corresponden al pozo infinito.
- A medida que se van sucediendo las densidades de probabilidad (o las autofunciones), va aumentando el número de nodos.
- Según se ve, en estas densidades de probabilidad hay una probabilidad no nula de detectar a la partícula en la zona clásicamente prohibida. Esto no es un problema, porque se puede ver que, si detecto a la partícula en esa región, no violo el principio de conservación de la energía (ni tengo energías cinéticas negativas, ni impulsos complejos!). Esto es un resultado que proviene del principio de incerteza. Puedo pensarlo así:

Fuera del pozo, la función es del tipo $e^{-\gamma|x|}$. Si yo efectúo una medición que detecta a la partícula en la zona clásicamente prohibida, esa medición seguramente tiene que tener un error Δx menor que el ancho

de la cola exponencial, para poder asegurar que realmente la detecté en esa zona. Ahora, el ancho de la cola exponenciales $\approx \frac{1}{\gamma}$, esencialmente. Por la relación de incerteza:

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar \Rightarrow \Delta p \geq \frac{\hbar}{\Delta x} = \hbar \gamma$$

Con esa dispersión, la incerteza que tengo en la energía cinética es:

$$\Delta T = \frac{(\Delta p)^2}{2m} \geq \frac{\hbar^2 \gamma^2}{2m} \quad \text{y como } \gamma^2 = \frac{2m|E|}{\hbar^2}$$

$$\Rightarrow \Delta T \geq |E|$$

O sea que tengo una incerteza en la energía cinética que es mayor que la propia energía de la partícula. Tengo suficiente certeza de haberla detectado en esa zona, pero pierdo certeza sobre la energía de la partícula.

- **Paridad**

Aprovechemos la simetría del potencial para introducir un concepto importante en mecánica cuántica, que es el concepto de *paridad de la función de onda*.

- La densidad de probabilidad es simétrica con la misma simetría que tiene el potencial. Eso está bien y es general: siempre la densidad de probabilidad va a reflejar la simetría del potencial, ya que intervalos simétricos no pueden ser diferentes (no hay ninguna razón física para privilegiar uno frente al otro).
- Sin embargo, las autofunciones son simétricas o antisimétricas respecto de la simetría del potencial. Eso también es general y se puede demostrar. Supongamos que tenemos un potencial que es simétrico, por ejemplo, respecto del eje que pasa por $x=0$ (como es este caso). Planteamos la ecuación de Schrödinger:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \varphi(x) = E \varphi(x)$$

donde $V(x) = V(-x)$

Hagamos el cambio de variables $x' = -x$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx'^2} + V(x') \right] \varphi(x') = E \varphi(x')$$

El término del operador energía cinética no cambia pues es una derivada segunda; tampoco cambia el potencial. Por lo tanto, el operador $\hat{H}(x')$ es el mismo de antes, y sus autofunciones solo pueden diferir de las de $\hat{H}(x)$ en una constante multiplicativa:

$$\varphi(x') = C \varphi(x) \Rightarrow \varphi(-x) = C \varphi(x)$$

Si vuelvo a reemplazar $x \rightarrow -x$:

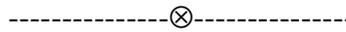
$$\varphi(x) = C \varphi(-x) = C^2 \varphi(x) \Rightarrow C = \pm 1$$

Es decir:

$$\boxed{\varphi(-x) = \pm\varphi(x)}$$
 (y eso está bien, para que la densidad sea simétrica)

Esta propiedad de simetría se llama *paridad*. A las funciones simétricas o pares se les asigna paridad +1, y a las antisimétricas o impares, paridad -1.

En muchos casos en física atómica o nuclear, en que se trabaja con estados ligados, el potencial es simétrico y, por lo tanto, las autofunciones tienen paridad bien definida. En física nuclear, por ejemplo, la paridad juega un papel muy importante ya que en casi todos los procesos de decaimiento nuclear, la paridad se conserva.



Creían que habíamos terminado? Todavía nos falta averiguar qué pasa si la energía de la partícula es:

- $E > 0$

En ese caso:

$$1) \frac{d^2}{dx^2} \varphi_1(x) + \frac{2m}{\hbar^2} E \varphi_1(x) = 0$$

$$2) \frac{d^2}{dx^2} \varphi_2(x) + \frac{2m}{\hbar^2} (V_o + E) \varphi_2(x) = 0$$

$$3) \frac{d^2}{dx^2} \varphi_3(x) + \frac{2m}{\hbar^2} E \varphi_3(x) = 0$$

Las ecuaciones son las mismas, pero ahora la energía es positiva. Entonces definimos:

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (V_o + E) > 0 \quad \gamma^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E > 0$$

Con lo que:

$$1) \frac{d^2}{dx^2} \varphi_1(x) + \gamma^2 \varphi_1(x) = 0$$

$$2) \frac{d^2}{dx^2} \varphi_2(x) + k^2 \varphi_2(x) = 0$$

$$3) \frac{d^2}{dx^2} \varphi_3(x) + \gamma^2 \varphi_3(x) = 0$$

Es decir, en todas las regiones tenemos ondas viajeras:

$$\varphi_1(x) = A_1 e^{i\gamma x} + B_1 e^{-i\gamma x}$$

$$\varphi_2(x) = A_2 e^{ikx} + B_2 e^{-ikx}$$

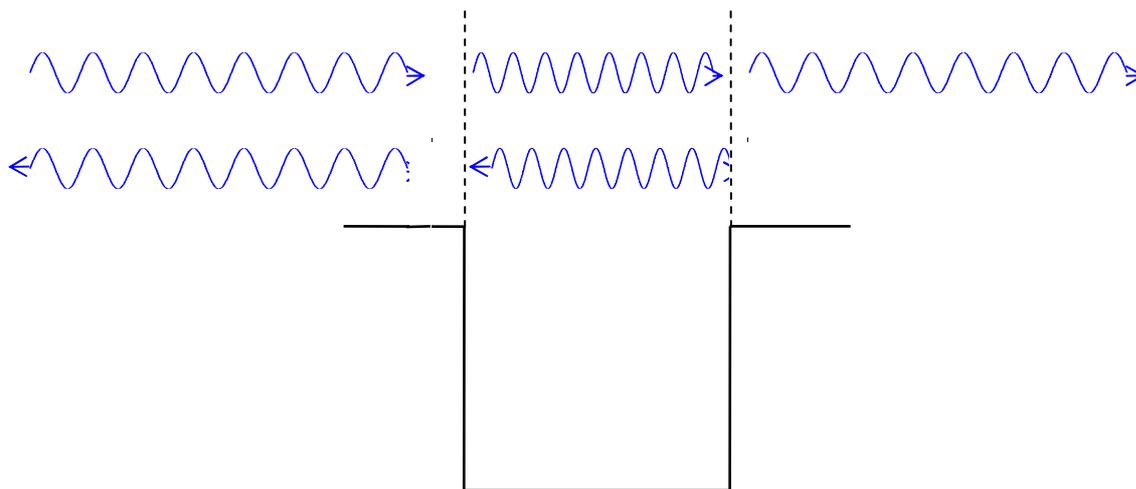
$$\varphi_3(x) = A_3 e^{i\gamma x} + B_3 e^{-i\gamma x}$$

donde:

$$\varphi_1(x) = \underbrace{A_1 e^{i\gamma x}}_{\substack{\text{onda incidente desde } -\infty \\ \rightarrow}} + \underbrace{B_1 e^{-i\gamma x}}_{\substack{\text{onda reflejada} \\ \leftarrow}} \text{ en la región 1}$$

$$\varphi_3(x) = \underbrace{A_3 e^{i\gamma x}}_{\substack{\text{onda transmitida} \\ \rightarrow}} + \underbrace{B_3 e^{-i\gamma x}}_{\substack{\text{onda incidente desde } +\infty \\ \leftarrow}} \quad \text{en la región 3}$$

La matemática nos da todas las soluciones. Podemos pensar que hay una onda incidente desde $-\infty$ que, en parte, se refleja, y en parte, se transmite. La función $B_3 e^{-i\gamma x}$ representa una onda que viene desde $+\infty$, es decir puede representar una partícula (o flujo de partículas) que viene desde $+\infty$. Si imponemos como condición inicial que las partículas provienen solo de $-\infty$, podemos anular esa onda, haciendo $B_3 = 0$ (como se ve en la figura).



- Aquí tenemos otro fenómeno puramente cuántico: la partícula tiene probabilidad no nula de reflejarse (es decir, volver sobre hacia $-\infty$). Si consideramos un flujo de partículas, este se va a dividir de acuerdo a sus probabilidades: parte se va a transmitir y parte se va a reflejar (vamos a estudiar ese fenómeno en detalle en la próxima clase). Esto es un fenómeno netamente ondulatorio, similar a lo que le sucede a una onda que se encuentra con un contorno.

- Observen la relación entre las longitudes de onda de las ondas viajeras dentro y fuera el pozo. Por qué y cómo cambian?

- Tenemos, entonces, 5 constantes de integración a determinar, más la energía, y solo 4 condiciones de contorno (en este caso, no tenemos la condición de normalización). Si resolvemos el sistema de ecuaciones, el determinante siempre se puede anular jugando con la constante extra. Entonces, vemos que no hay ninguna condición sobre la energía. Por lo tanto, para todo valor de $E > 0$ tenemos solución de la ecuación de Schrödinger. O sea, la partícula tiene un espectro continuo de energías. Eso es general. Los estados no ligados, como estos, tienen un espectro continuo.

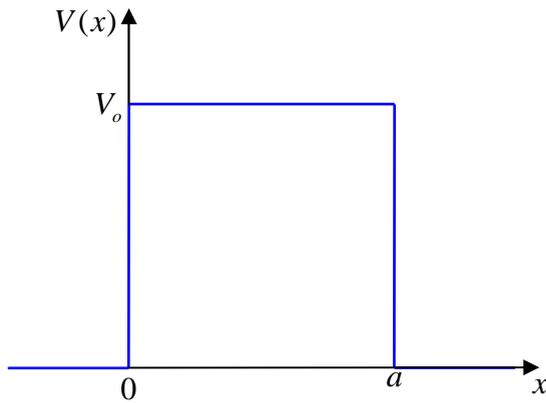
- *Nota:* Las ondas viajeras no están normalizadas, así que, en principio, no son una buena función de onda. Sin embargo, como la ecuación de Schrödinger es lineal, vale el principio de superposición y, por lo

tanto, cualquier combinación lineal de ondas planas y satisfaciendo $\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$, también va a ser solución.

En particular, un paquete de ondas. Por lo tanto, podemos pensar a esta solución como una aproximación que nos muestra cómo se comporta cada componente de un paquete de ondas y, por lo tanto, el mismo paquete.

Clase 20: Potenciales en una dimensión – Barrera de potencial – Efecto túnel.

Clase 21: Coeficiente de transmisión sobre una barrera arbitraria – Ejemplos.



Este potencial tampoco es real, pero puede ser una versión, también muy simplificada, del potencial que encuentra un e^- que se aproxima al núcleo del átomo.

El potencial es:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & x \leq 0 & \text{región 1} \\ V_0 & 0 \leq x \leq a & \text{región 2} \\ 0 & x \geq a & \text{región 3} \end{cases}$$

En otra sección vamos a ver que los resultados que obtengamos van a ser muy útiles en casos mucho más generales. Por supuesto, es un potencial discontinuo, así que valen las mismas consideraciones sobre la validez de la aproximación que en el caso anterior.

• Nuevamente, tenemos 3 zonas y 2 casos: a) $E > V_0$ y b) $0 \leq E < V_0$. Planteamos en general:

$$1) -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi_1(x) = E \varphi_1(x)$$

$$2) -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi_2(x) + V_0 \varphi_2(x) = E \varphi_2(x)$$

$$3) -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi_3(x) = E \varphi_3(x)$$

El sistema de ecuaciones es idéntico al anterior; solo hay que cambiar $-V_0 \rightarrow V_0$.

Definiendo:

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} |(E - V_0)| > 0 \Rightarrow \begin{cases} \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0) & \text{para } E > V_0 \\ \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E) & \text{para } E < V_0 \end{cases}$$

$$\gamma^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E > 0$$

Resulta:

$$1) \frac{d^2}{dx^2} \varphi_1(x) + \gamma^2 \varphi_1(x) = 0$$

$$2) \frac{d^2}{dx^2} \varphi_2(x) \mp k^2 \varphi_2(x) = 0 \quad \text{donde el sg (-) corresponde a } E < V_0 \text{ y el sg (+) a } E > V_0$$

$$3) \frac{d^2}{dx^2} \varphi_3(x) + \gamma^2 \varphi_3(x) = 0$$

Ahora comenzamos a considerar cada caso:

a) $E > V_0$

Como en el caso anterior, tenemos ondas viajeras:

$$\varphi_1(x) = A_1 e^{i\gamma x} + B_1 e^{-i\gamma x}$$

$$\varphi_2(x) = A_2 e^{ikx} + B_2 e^{-ikx}$$

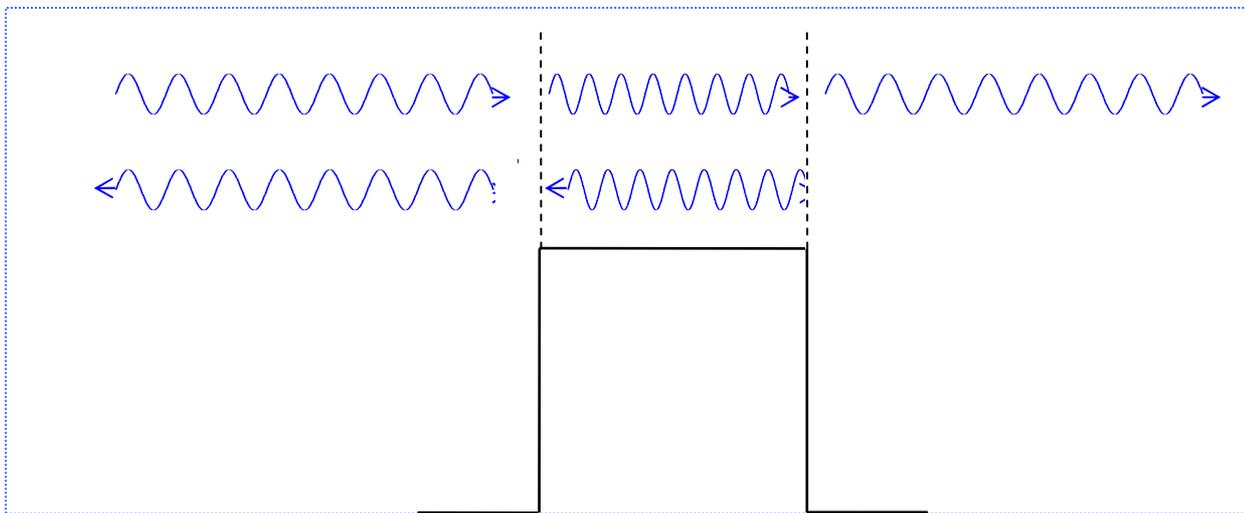
$$\varphi_3(x) = A_3 e^{i\gamma x} + B_3 e^{-i\gamma x}$$

donde:

$$\varphi_1(x) = \underbrace{A_1 e^{i\gamma x}}_{\substack{\text{onda incidente desde } -\infty \\ \rightarrow}} + \underbrace{B_1 e^{-i\gamma x}}_{\substack{\text{onda reflejada} \\ \leftarrow}} \text{ en la región 1}$$

$$\varphi_3(x) = \underbrace{A_3 e^{i\gamma x}}_{\substack{\text{onda transmitida} \\ \rightarrow}} + \underbrace{B_3 e^{-i\gamma x}}_{\substack{\text{onda incidente desde } +\infty \\ \leftarrow}} \text{ en la región 3}$$

Como en el caso anterior, vamos a considerar que solo tenemos partículas incidentes desde $(-\infty)$. En ese caso, $B_3 = 0$.



• Planteando las condiciones de contorno:

$$\varphi_1(0) = \varphi_2(0) \quad \Rightarrow \quad A_1 + B_1 = A_2 + B_2$$

$$\left. \frac{d\varphi_1}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{d\varphi_2}{dx} \right|_{x=0} \quad \Rightarrow \quad i\gamma(A_1 - B_1) = ik(A_2 - B_2)$$

$$\varphi_3(a) = \varphi_2(a) \quad \Rightarrow \quad A_3 e^{i\gamma a} = A_2 e^{ika} + B_2 e^{-ika}$$

$$\left. \frac{d\varphi_3}{dx} \right|_{x=a} = \left. \frac{d\varphi_2}{dx} \right|_{x=a} \quad \Rightarrow \quad i\gamma A_3 e^{i\gamma a} = ik(A_2 e^{ika} + B_2 e^{-ika})$$

Resolviendo el sistema, se llega a:

$$A_1 = \left[\cos(ka) - i \frac{\gamma^2 + k^2}{2\gamma k} \operatorname{sen}(ka) \right] e^{i\gamma a} A_3$$

$$B_1 = i \frac{k^2 - \gamma^2}{2\gamma k} \operatorname{sen}(ka) e^{i\gamma a} A_3$$

$$A_2 = \frac{1}{2} \left[A_1 \left(1 + \frac{\gamma}{k} \right) + B_1 \left(1 - \frac{\gamma}{k} \right) \right]$$

$$B_2 = \frac{1}{2} \left[A_1 \left(1 - \frac{\gamma}{k} \right) + B_1 \left(1 + \frac{\gamma}{k} \right) \right]$$

Nuevamente, el determinante no impone restricciones sobre la energía, así que, como correspondía, el espectro de energías es continuo (no hay estados ligados). Por otra parte, tampoco podemos imponer la condición de normalización.

• Vamos a estudiar cuál es la probabilidad de que la partícula se refleje (es decir, vuelva sobre sus pasos), R , y cuál es la probabilidad de que se transmita, T . Las probabilidades las vamos a calcular como siempre: número de casos favorables/número total de casos, es decir:

$$\text{probabilidad de ser reflejada} \equiv R = \frac{\text{flujo de partículas reflejadas}}{\text{flujo de partículas incidentes}}$$

$$\text{probabilidad de ser transmitida} \equiv T = \frac{\text{flujo de partículas transmitidas}}{\text{flujo de partículas incidentes}}$$

A la probabilidad R se la llama *coeficiente de reflexión*, mientras que T es el *coeficiente de transmisión*. La magnitud física que nos da el flujo de partículas es la corriente de probabilidad (cf. clase 18). Por lo tanto:

$$R = \frac{|\bar{J}_R|}{|\bar{J}_I|} \quad \text{y} \quad T = \frac{|\bar{J}_T|}{|\bar{J}_I|}$$

$$\bar{J} = \frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*)$$

En una dimensión:

$$\bar{J} = \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^* \frac{\partial}{\partial x} \psi - \psi \frac{\partial}{\partial x} \psi^* \right) \hat{x}$$

En la zona 1 está el flujo incidente y el reflejado, mientras que en la zona 3, se encuentra el transmitido. Calculemos, entonces, la corriente de probabilidad en la zona 1:

$$\begin{aligned} \bar{J} &= \frac{\hbar}{2mi} \left[(A_1^* e^{-i\gamma x} + B_1^* e^{i\gamma x}) i\gamma (A_1 e^{i\gamma x} - B_1 e^{-i\gamma x}) - (A_1 e^{i\gamma x} + B_1 e^{-i\gamma x}) i\gamma (-A_1^* e^{-i\gamma x} + B_1^* e^{i\gamma x}) \right] \hat{x} = \\ &= \frac{\hbar\gamma}{2m} \left[|A_1|^2 - |B_1|^2 - A_1^* B_1 e^{-2i\gamma x} + B_1^* A_1 e^{2i\gamma x} + |A_1|^2 - |B_1|^2 + A_1^* B_1 e^{-2i\gamma x} - B_1^* A_1 e^{2i\gamma x} \right] \hat{x} \end{aligned}$$

$$\bar{J} = \frac{\hbar\gamma}{m} \left[|A_1|^2 - |B_1|^2 \right] \hat{x} \equiv \bar{J}_I - \bar{J}_R$$

Se ve fácilmente de la expresión cuál es el flujo incidente y cuál el reflejado.

Para el flujo transmitido, calculamos en la región 3 (queda como ejercicio) y resulta:

$$\vec{J}_T = \frac{\hbar\gamma}{m} |A_3|^2 \hat{x}$$

• Con esto:

$$R = \frac{\frac{\hbar\gamma}{m} |B_1|^2}{\frac{\hbar\gamma}{m} |A_1|^2} = \frac{|B_1|^2}{|A_1|^2} \quad T = \frac{\frac{\hbar\gamma}{m} |A_3|^2}{\frac{\hbar\gamma}{m} |A_1|^2} = \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2}$$

En este caso particular los factores $\frac{\hbar\gamma}{m}$ se simplifican porque a ambas regiones les corresponde el mismo γ , pero eso no ocurre siempre y hay que tener en cuenta ese factor.

• Los coeficientes resultan:

$$R = \frac{(\gamma^2 - k^2)^2 \text{sen}^2(ka)}{4\gamma^2 k^2 + (\gamma^2 - k^2)^2 \text{sen}^2(ka)}$$

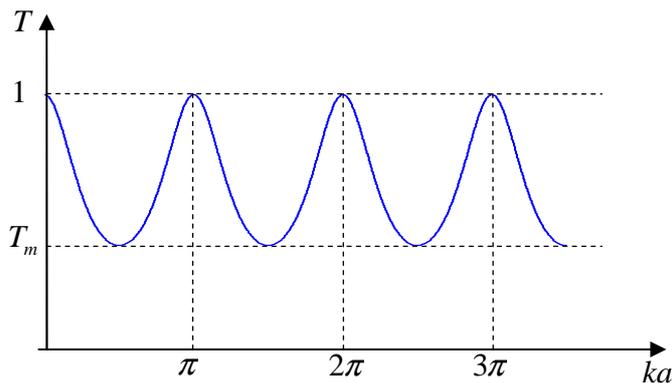
$$T = \frac{4\gamma^2 k^2}{4\gamma^2 k^2 + (\gamma^2 - k^2)^2 \text{sen}^2(ka)}$$

Se ve claramente que $R + T = 1$ ya que la partícula, o bien se refleja, o bien se transmite.

• En función de la energía, el coeficiente de transmisión resulta:

$$T = \frac{4E(E - V_o)}{4E(E - V_o) + V_o^2 \text{sen}^2(ka)}$$

Supongamos que E y V_o son fijos.



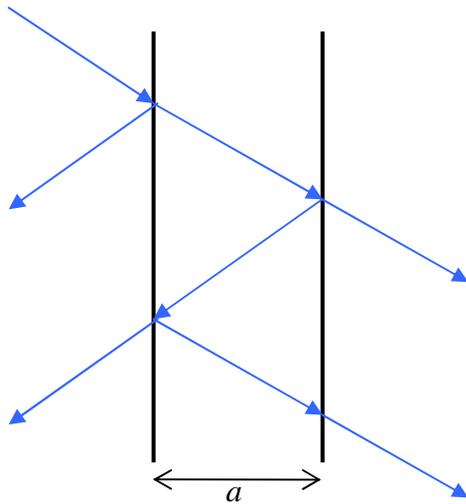
Entonces, $T = T(a)$, resulta una función oscilante de a , entre dos valores extremos:

$$T_M = 1 \Rightarrow ka = n\pi$$

$$T_m = \frac{4E(E - V_o)}{4E(E - V_o) + V_o^2} \Rightarrow ka = \frac{2n+1}{2}\pi$$

Contrariamente a las predicciones de la mecánica clásica, la partícula puede ser reflejada. Esto es propio de la mecánica ondulatoria. Al llegar al escalón, la onda se divide en dos, una reflejada y otra transmitida. En mecánica cuántica esto significa que la partícula tiene cierta probabilidad de ser reflejada y el resto, de transmitirse. Si pensamos en un flujo de partículas, noten que este, bajo ciertas condiciones, tiene probabilidad de transmitirse totalmente, pero no así de reflejarse totalmente (siempre hay una fracción transmitida).

- Del gráfico $T(a)$ se ve que se obtienen resonancias para $ka = n\pi$, es decir, cuando a es múltiplo entero



de semi-longitudes de onda de la partícula en la región 2. Esto es similar a lo que en óptica se conoce como un *interferómetro de Fabry-Perot*. En el interferómetro tengo dos placas reflectoras y uno hace incidir un rayo. Tenemos una parte que se refleja y otra que se transmite; la parte que se transmite, al llegar a la 2da placa sufre una transmisión y una reflexión, y así sucesivamente. La condición de resonancia se da cuando en la región entre las dos placas puede existir un conjunto de ondas estacionarias. Esto se da cuando la distancia entre placas, a , es $a = n \frac{\lambda}{2}$. Lejos de la resonancia, se produce

interferencia destructiva entre las ondas reflejadas en $x = 0$ y $x = a \Rightarrow$ el valor de la función de onda es chico y, por lo tanto, también se transmite menos.

b) $E < V_o$ (y **Efecto túnel**)

En este caso, cambia la parte de la función de onda de la región 2, ya que:

$$\frac{d^2}{dx^2} \varphi_2(x) - k^2 \varphi_2(x) = 0 \quad \text{con} \quad k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (V_o - E)$$

Por lo tanto, la solución es:

$$\varphi_2(x) = A_2 e^{kx} + B_2 e^{-kx}$$

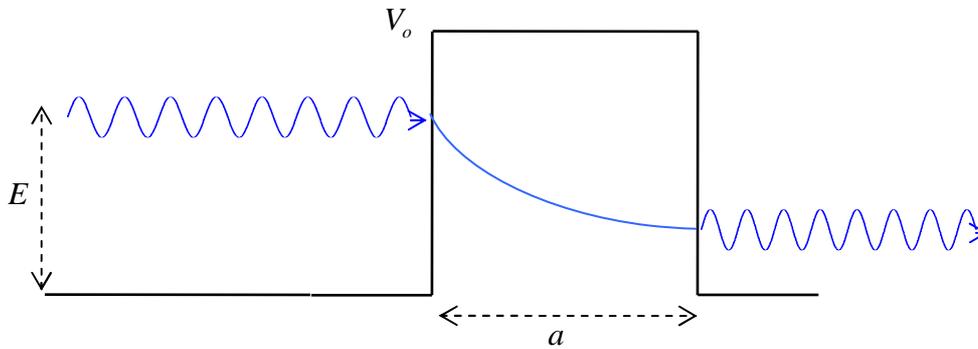
Vamos a calcular, en este caso, el coeficiente de transmisión. Tenemos que hacer todas las cuentas de nuevo? Si miramos con cuidado la solución, vemos que, para pasar de una solución a la otra, todo lo que tenemos que hacer es cambiar:

$$\begin{array}{lcl} E > V_o & \rightarrow & E < V_o \\ \varphi_2(x) = A_2 e^{ikx} + B_2 e^{-ikx} & \rightarrow & \varphi_2(x) = A_2 e^{kx} + B_2 e^{-kx} \\ k & \rightarrow & -ik \end{array}$$

(todo el resto no cambia). Entonces:

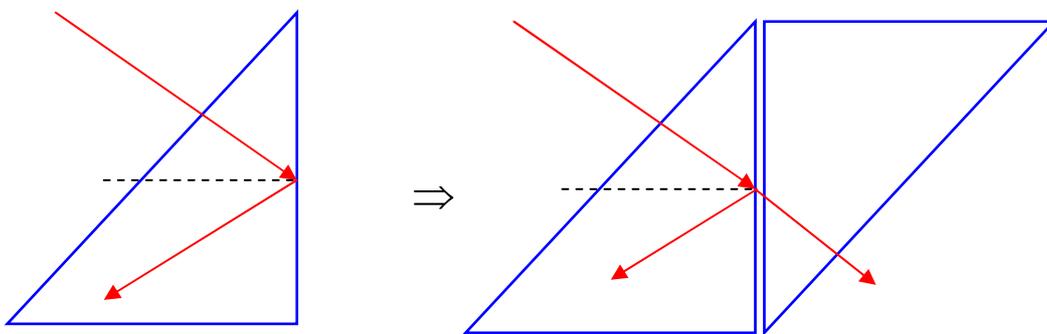
$$T = \frac{4E(V_o - E)}{4E(V_o - E) + V_o^2 \sin^2(ka)}$$

Qué significa esto? *La partícula tiene probabilidad no nula de cruzar la barrera de potencial.* Este es un efecto típicamente ondulatorio:



- La onda que llega a la barrera empalma con la exponencial decreciente. Si la barrera baja a cero después de una cierta distancia $a < \infty$, a la salida se observa una onda. Este efecto se llama **efecto túnel** (el nombre proviene de la imagen mental que nos hacemos, como si imagináramos que la partícula “cava” un túnel por dentro de la barrera para pasar del otro lado).
- En la región 2 la onda tiene la pinta de una onda evanescente (similar a lo que pasa, desde el punto de vista del electromagnetismo clásico, cuando una onda electromagnética llega a un conductor).
- Hay un fenómeno en óptica que es muy similar \rightarrow *reflexión total interna frustrada*:

Todos sabemos que, para una onda de luz que atraviesa un prisma, hay un ángulo de incidencia para el cual, la onda se refleja totalmente. Si acercamos otro prisma, se observa que también vamos a tener onda transmitida:



La película de aire entre ambos prismas actúa como una barrera de potencial. Si la distancia entre ambos prismas es suficientemente chica, la onda evanescente en la película de aire no disminuye tanto, y, por lo tanto, permite que se reconstruya onda en el segundo prisma.

- Volvamos a la cuántica. El coeficiente de transmisión T es tanto más chico cuanto menor sea la energía de la partícula respecto de la altura de la barrera V_0 . Esto está de acuerdo con el resultado clásico, donde se tienen barreras de potencial enormes comparadas con las cuánticas, es decir, $V_0 \rightarrow \infty$. También, la barrera no debe ser tan ancha como para que la onda evanescente no disminuya demasiado, es decir, en orden de magnitud, $a < \frac{1}{k}$.

- En el caso más desfavorable, $ka \gg 1$. Vamos a ubicarnos en esa situación para estimar una cota inferior para el coeficiente de transmisión. Esta cota es lo que generalmente se usa, como vamos a ver, para estimar la transmisión por efecto túnel. Entonces, en ese caso:

$$sh^2(ka) = \frac{e^{2ka} + e^{-2ka} - 2}{4} \rightarrow \frac{e^{2ka}}{4}$$

$$T \approx \frac{4E(V_o - E)}{4E(V_o - E) + V_o^2 \frac{e^{2ka}}{4}} \approx \frac{16E(V_o - E)}{V_o^2} e^{-2ka}$$

Por ejemplo, supongamos un e^- de $E = 1eV$, $V_o = 2eV$ y $a = 1 \text{ \AA}$:

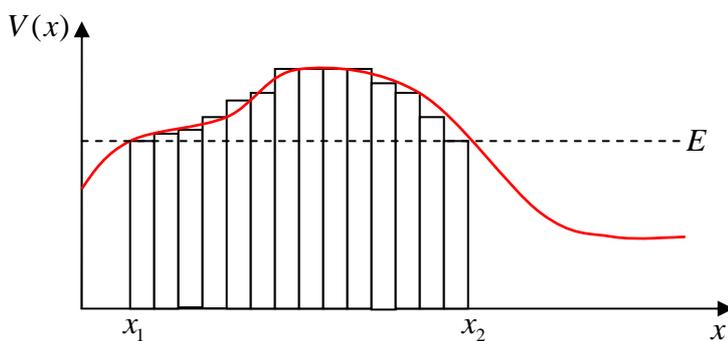
$$k = \frac{p}{\hbar} = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \Rightarrow T \approx 0.78$$

Para un p^+ , bajo las mismas condiciones:

$$T \approx 4 \times 10^{-19}$$

- **Coefficiente de transmisión sobre una barrera arbitraria (método WKB).**

El coeficiente de transmisión T de una barrera cuadrada, en su versión menos optimista, nos va a servir para estimar la probabilidad de que una partícula pueda pasar del otro lado de una barrera de potencial de cualquier forma. Este es el fundamento del método WKB.



- Supongamos un potencial de cualquier forma:

La partícula tiene una energía E , por lo que, para ella, existe una barrera $x_1 \leq x \leq x_2$.

Podemos descomponer dicha barrera en una sucesión de barreras cuadradas de ancho Δx_i . Vamos a suponer, razonablemente,

que la probabilidad de pasar una barrera no se ve influenciada por la probabilidad de pasar las barreras que le siguen, es decir, la probabilidad de pasar cada barrera es independiente de las otras. Entonces, la probabilidad de pasar todas las barreras va a ser el producto de todas las probabilidades:

$$T \cong T_1 T_2 T_3 \dots T_n = \prod_{i=1}^n T_i$$

Vamos a trabajar con el \ln (así pasamos a una suma):

$$\ln T \cong \ln T_1 + \ln T_2 + \dots + \ln T_n = \sum_{i=1}^n \ln T_i$$

Para considerar cada T_i , tomamos en cuenta el factor que nos da el orden de magnitud, es decir:

$$T_i \approx e^{-2k_i \Delta x_i}$$

Entonces:

$$\ln T_i \approx -2k_i \Delta x_i = -\frac{2\sqrt{2m(V(x_i) - E)}}{\hbar} \Delta x_i \Rightarrow \ln T = -2 \sum_{i=1}^n \frac{\sqrt{2m(V(x_i) - E)}}{\hbar} \Delta x$$

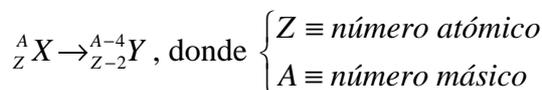
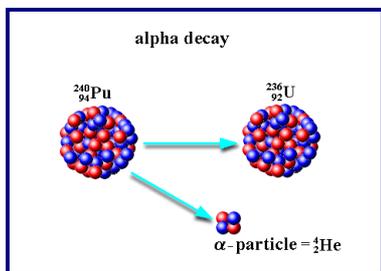
Si ahora hacemos tender $\Delta x_i \rightarrow 0$:

$$\ln T = -2 \int_{x_1}^{x_2} \frac{\sqrt{2m(V(x) - E)}}{\hbar} dx$$

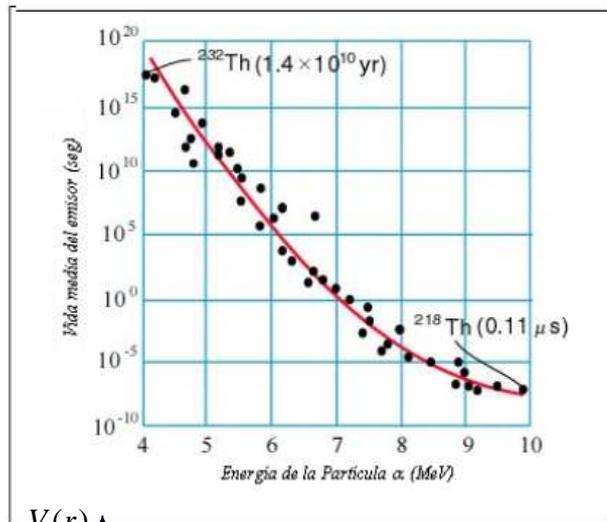
-----⊗-----

- Vamos a ver algunos fenómenos que se explican por efecto túnel.
- **Decaimiento α (George Gamow-1928)**

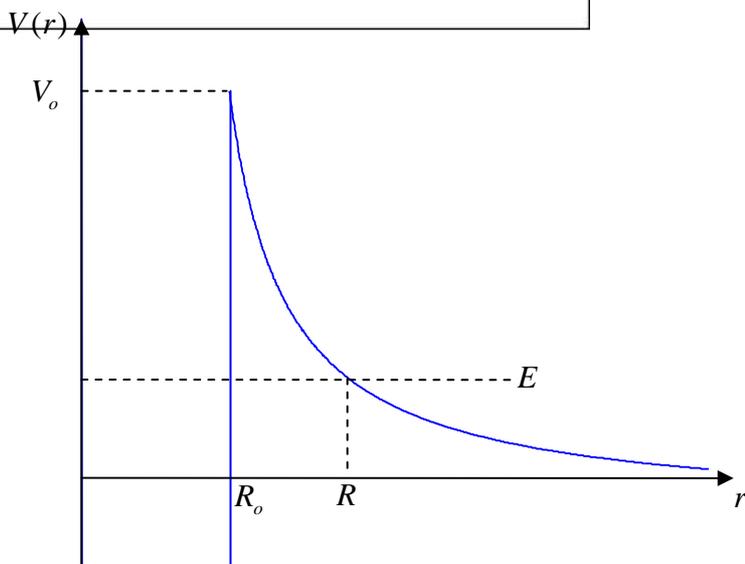
En física nuclear uno suele tener un núcleo muy pesado, que en su interior contiene partículas α ($2p^+ + 2n^0$). En determinado momento, una de estas partículas α puede escaparse del núcleo. Cuando la partícula α está dentro del núcleo, en realidad se encuentra atrapada en un pozo de potencial que la retiene en un estado ligado. Cuando se produce el decaimiento, es decir, la partícula α escapa del núcleo, el elemento cambia:



por ejemplo ${}^{234}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{230}_{90}\text{Th}$ (no es el ejemplo de la figura)



La vida media de los elementos pesados que emiten partículas α varía alrededor de 20 órdenes de magnitud, desde $0.1 \mu\text{s}$ hasta 10 billones de años. Este amplísimo rango depende fuertemente de la energía observada de las partículas α , que varía solamente entre 4 y 9 Mev (el de la figura es un gráfico logarítmico). Esta dependencia sugiere un proceso exponencial el cual, como vamos a ver, se explica por efecto túnel. La teoría la desarrolló Georges Gamow, hecho por el cual ganó el premio Nobel.



- Modelemos el potencial que “ve” la partícula α .
- En un estado ligado dentro del núcleo, la partícula se encuentra atrapada en un pozo de potencial. Sin perder

generalidad, supongamos un pozo cuadrado (eso no influye en el cálculo). Cuando la partícula está fuera del pozo, el núcleo queda cargado con una carga positiva $(Z-2)e$. Por lo tanto, más allá del pozo, la partícula α va a enfrentar una barrera coulombiana:

$$V(r) = \frac{2(Z-2)e^2}{r}$$

• Vamos a encontrar el coeficiente de transmisión en función de la energía de la partícula α . Usando el método WKB:

$$\ln T = -2 \int_{R_o}^R \frac{\sqrt{2m(V(r) - E)}}{\hbar} dr$$

R_o corresponde a la dimensión del pozo y es $R_o \approx 10^{-12} \text{ cm}$. La altura de la barrera es $V_o = \frac{2(Z-2)e^2}{R_o}$.

Entonces, podemos escribir el potencial como:

$$V(r) = \frac{R_o}{r} V_o$$

La energía de la partícula es:

$$E = V(R) = \frac{R_o}{R} V_o$$

Con esto:

$$\begin{aligned} \ln T &= -\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \int_{R_o}^R \left(\frac{R_o}{r} V_o - E \right)^{\frac{1}{2}} dr \\ &= -\frac{2\sqrt{2mE}}{\hbar} \int_{R_o}^R \left(\frac{R}{r} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} dr \end{aligned}$$

• Suponiendo que $R_o \ll R$ (es decir, $E \ll V_o$), de tablas:

$$\begin{aligned} \int_{R_o}^R \left(\frac{R}{r} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} dr &= R \left[\frac{\pi}{2} - \underbrace{\arcsen\left(\frac{R_o}{R}\right)^{\frac{1}{2}}}_{\approx \left(\frac{R_o}{R}\right)^{\frac{1}{2}}} - \left(\frac{R_o}{R}\right)^{\frac{1}{2}} \underbrace{\left(1 - \frac{R_o}{R}\right)^{\frac{1}{2}}}_{\approx 1} \right] \cong R \left[\frac{\pi}{2} - 2\left(\frac{R_o}{R}\right)^{\frac{1}{2}} \right] = \\ &= \frac{\pi}{2} \frac{V_o}{E} R_o - 2\left(\frac{V_o}{E}\right)^{\frac{1}{2}} R_o \end{aligned}$$

El último paso se debe a que queremos que $T = T(E)$. Entonces:

$$\ln T \cong -\pi \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \frac{V_o R_o}{\sqrt{E}} + \frac{4\sqrt{2mV_o}}{\hbar} R_o$$

Por lo tanto:

$$T(E) \cong Ae^{-\frac{C}{\sqrt{E}}}$$

$$\text{con } C = \frac{\pi\sqrt{2mV_0R_0}}{\hbar} = \frac{2\pi\sqrt{2m}}{\hbar}(Z-2)e^2$$

Ejercicio:

Usando la constante de estructura fina $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$ y $\hbar c = 197 \text{ Mev.Fm}$ ($1 \text{ Fm} = 10^{-13} \text{ cm}$) y los siguientes datos:

$$m = 6.6 \times 10^{-24} \text{ g}$$

$$e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ c} = 4.8 \times 10^{-10} \text{ ues}$$

$$\hbar = 1.054 \times 10^{-27} \text{ erg} \times \text{s}$$

$$1 \text{ Mev} = 1.602 \times 10^{-6} \text{ erg}$$

Calcular el coeficiente de transmisión de la partícula α en función del número atómico del núcleo que se desintegra, y aplicarlo al caso de la desintegración ${}_{92}^{234}\text{U} \rightarrow {}_{90}^{230}\text{Th}$, sabiendo que la energía de la partícula α es $E = 4.76 \text{ Mev}$.

-
- Vamos a hacer un cálculo semi-clásico (de los que no me gustan) del tiempo de vida medio de un núcleo que sufre una desintegración α . (cuando lleguen a Teórica 2 y/o Estructura 4, lo van a hacer bien).
 - Suponiendo que la partícula α se mueve dentro del pozo con una cierta velocidad \bar{v} (ya empezamos mal...), se puede pensar que “golpea” la pared del pozo en un tiempo:

$$t = \frac{2R_0}{v}$$

En la unidad de tiempo, va a haber $\frac{n}{t} = \frac{v}{2R_0}$ golpes. Cada vez que llega al borde de la barrera, tiene una

probabilidad T de atravesarla. Luego, en $\frac{v}{2R_0}$ golpes por unidad de tiempo, tendrá una probabilidad por

unidad de tiempo de atravesar la barrera:

$$\frac{\text{prob}}{t} = \frac{v(E)}{2R_0} T \equiv \lambda \quad \text{donde } \lambda \equiv \text{cte de desintegración.}$$

Si atraviesa la barrera, su probabilidad vale 1, y el tiempo va a ser el tiempo de vida medio $\tau_{1/2}$. Entonces:

$$\frac{1}{\tau_{1/2}} = \frac{v}{2R_0} T \Rightarrow \boxed{\tau_{1/2} = \frac{2R_0}{v} T^{-1} = \frac{1}{\lambda}} \quad \text{y } \lambda = \frac{v}{2R_0} T = \frac{v}{2R_0} A e^{-\frac{C}{\sqrt{E}}}$$

Se suele graficar el log de la constante de desintegración en función de $E^{-\frac{1}{2}}$:

$$\boxed{\log \lambda = C' - CE^{-\frac{1}{2}}}$$

Esta ley lineal se cumple muy bien y se llama ley de Geiger-Nutall (1911).

La fracción de núcleos que se desintegran en la unidad de tiempo es:

$$\frac{dN}{Ndt} = \lambda \left(\frac{\text{prob}}{t} \right)$$

Si integramos:

$$\frac{dN}{N} = \lambda dt \Rightarrow \boxed{N(t) = N_0 e^{-\lambda t}}$$

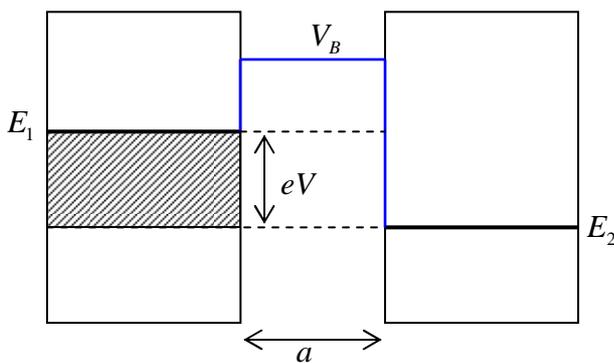
-----⊗-----

• **Microscopio de efecto túnel**

En 1986, G. Binnig y H. Rohrer, de IBM (Zurich) ganaron el Nobel por la invención de un microscopio basado en el efecto túnel, que tiene resolución a nivel atómico.

Por una ley no escrita de la física, que es la ley de conservación de la dificultad, el principio en el que se basa el microscopio es relativamente sencillo, lo cual significa que su ejecución es sumamente complicada. Vamos a dar alguna idea de su principio de funcionamiento:

- Supongamos dos electrodos metálicos enfrentados, a una distancia a , y vacío entre ellos.



En los sólidos, los niveles de energía se agrupan en bandas y así, hay bandas de energías permitidas y bandas de energías prohibidas. E_1 y E_2 son las energías de los máximos niveles ocupados en cada uno de los electrodos (se llaman energías de Fermi, como vamos a ver en la última clase). Si los electrodos no están conectados, en la zona entre ellos va a haber una barrera de potencial V_B , ya que $V_B - E = W$ es la función trabajo del material.

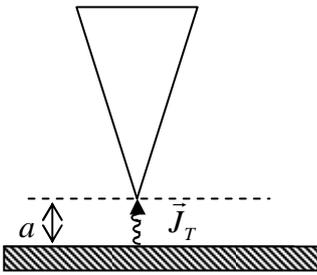
Se puede producir efecto túnel (se dice que los e^- *tunelean*) del material 1 al 2 entre E_1 y E_2 , ya que por encima de E_1 , no hay e^- (son estados vacantes), y por debajo de E_2 , todos los niveles ya están ocupados. Si se conecta una diferencia de potencial V entre ambos materiales, se puede controlar que la diferencia de energías sea $E_1 - E_2 = eV$, o sea, la energía de los e^- que pueden tunelear.

El coeficiente de transmisión va como:

$$T \propto e^{-2ka} \quad \text{donde } k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_B - E)$$

y como $V_B - E = W$ es típicamente 4-5 eV, entonces se ve que $k^{-1} \approx 1 \text{ \AA}$. Entonces, la corriente de e^- que pasa por efecto túnel baja un orden de magnitud por cada \AA de separación entre los electrodos. Esto hace que solo se pueda observar para separaciones muy pequeñas.

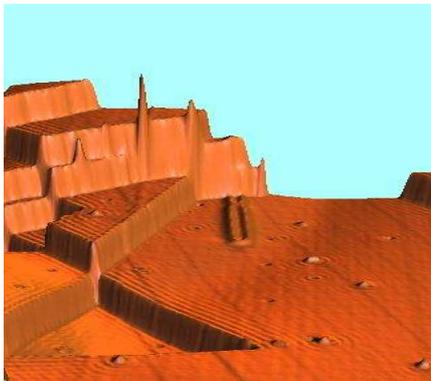
- Cuál es la idea, entonces?



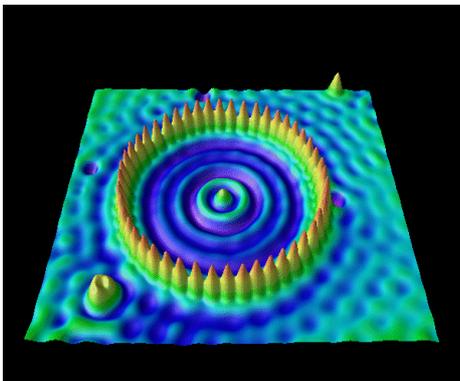
Una punta de metal muy aguda (debería, típicamente, terminar en un átomo) se mantiene a una distancia suficientemente pequeña de la superficie a analizar, tal que los e^- puedan tunear a través de la barrera de vacío que separa la punta de la superficie. La corriente \vec{J}_T es muy sensible a la distancia a . La punta escanea la superficie de tal manera de mantener $|\vec{J}_T| = cte$. Eso hace que la distancia entre la punta y la

superficie también sea $a = cte$. Como la corriente baja un orden de magnitud por cada \AA , el aparato tiene resolución a nivel atómico, es decir, se puede reproducir la “topografía” de la superficie de la muestra a nivel atómico. Obviamente, entre el dato de la corriente y el resultado del escaneo, hay un montón de software en el medio.

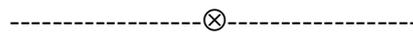
- Para muestra, estas son imágenes de IBM (se pueden buscar en Internet). Por supuesto, la coloración es artificial.



Cu(1,1,1) - Las “ondas” sobre la superficie son debidas a “estados electrónicos superficiales”. Estos electrones son libres de moverse sobre la superficie del cristal, pero no pueden penetrar en él. Alrededor de los defectos se forman ondas estacionarias (diám=15 \AA)

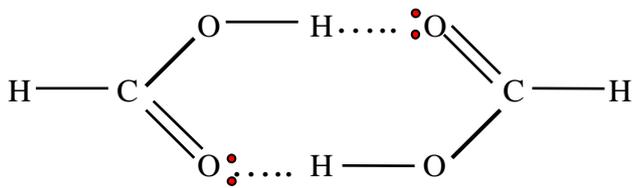


“Corral cuántico” - Electrones de superficie en estados estacionarios (diam=71.3 \AA). Se observa interferencia causada por el “scattering” del gas de electrones con los defectos del cristal.



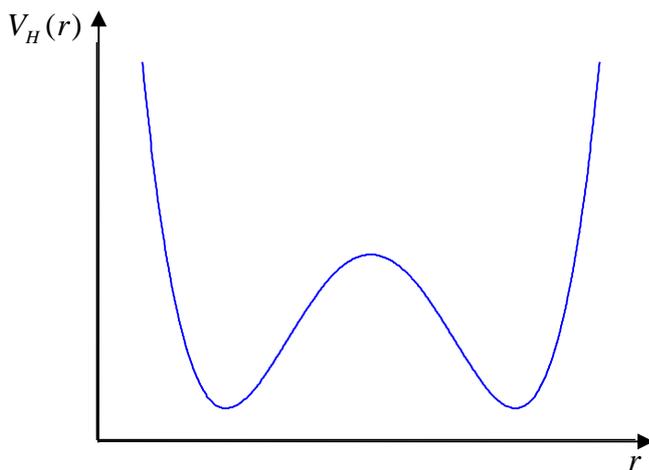
- **Tema extra: Puentes de hidrógeno**

Los puentes de hidrógeno (HB) son un tipo particular de unión química, fundamentalmente de tipo electrostático, donde dos átomos, generalmente electronegativos, comparten un hidrógeno, formando así un puente entre ellos. Estos puentes pueden ser dentro de una misma molécula (intramoleculares) o uniendo dos moléculas (intermoleculares). Uno de los átomos (el aceptor) tiene electrones que no están formando ninguna unión, llamados electrones (o pares) libres. Estos electrones son los que atraen al protón, que está unido por un enlace al otro átomo (donor):



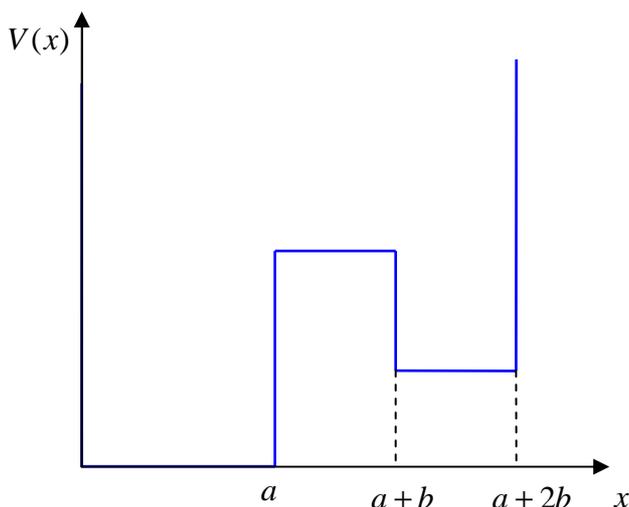
La figura muestra un dímero de ácido fórmico, con dos HBs, cada uno formado por el enlace O-H y los pares libres del otro oxígeno.

El potencial que “ve” el H es, generalmente, un doble pozo con una barrera entre ambos, con dos mínimos, que corresponden a las dos posiciones de equilibrio cerca de cada uno de los dos átomos que lo comparten:



El doble pozo puede ser simétrico o asimétrico, dependiendo de los átomos que comparten el H. El puente de hidrógeno es un pseudo enlace más largo que los enlaces comunes. Por ejemplo, el agua sólida está formada por moléculas de agua unidas por puentes de hidrógeno. Esto hace que el volumen ocupado por una masa de hielo sea mayor que el volumen de la misma masa de agua líquida.

- Dependiendo de las características de la barrera, puede haber transferencia del protón de un pozo al otro por efecto túnel. Esta es una de las causas (hay otras), por ejemplo, que produce errores en el código genético, ya que las bases nucleicas de una hélice del ADN están unidas con sus complementarias en la otra hélice, por uniones puente de hidrógeno. Si hay un error en la secuencia, este se multiplica como una serie geométrica cuando las células se van duplicando. Estadísticamente, es imposible que no se produzcan errores. (Y esto, “engancha” con lo que vimos en la clase 5, sobre la pérdida de información que no puede restituirse y que conduce a que el individuo se comporte como aislado y evolucione de acuerdo al segundo principio...).
- Propongo como ejercicio: calcular la probabilidad de que se produzca transferencia del protón de un pozo al otro por efecto túnel, en esta versión simplificada del potencial del HB:



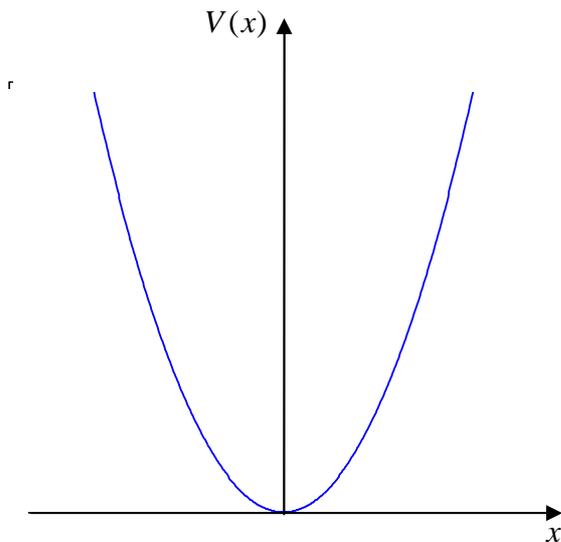
$$V(x) = \begin{cases} \infty & x < 0 \\ 0 & 0 \leq x \leq a \\ V_0 & a \leq x \leq (a+b) \\ \frac{V_0}{2} & (a+b) \leq x \leq (a+2b) \\ \infty & x > (a+2b) \end{cases}$$

con $b < a$

Clase 22: Potenciales en una dimensión – Oscilador armónico

El comportamiento de una partícula sometida a un potencial armónico no es solo importante en sí mismo, sino que hay muchos sistemas que pueden analizarse en términos de sus modos normales, que son, formalmente, equivalentes a osciladores armónicos en una dimensión. Entre estos, tenemos las vibraciones de los átomos en una molécula o en una red cristalina, el campo electromagnético, etc.

Planck, recordemos, postuló que el intercambio de energía entre los osciladores de la pared en la cavidad isotérmica y los modos electromagnéticos de oscilación en la cavidad solo podía hacerse en cantidades $\Delta E = h\nu = \hbar\omega$ (y no le fue nada mal!). Esto significaría que la diferencia entre los niveles energéticos de un oscilador debería ser $\hbar\omega$. Vamos a resolver el oscilador armónico dentro del formalismo de Schrödinger y averiguar si esta hipótesis de Planck se verifica teóricamente.



$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

Es un potencial continuo, por lo que la ecuación de Schrödinger estacionaria es válida en todo el rango de x . Además, la energía solo puede ser $E > 0$.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) + V(x)\varphi(x) = E\varphi(x)$$

Reordenamos la ecuación:

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x))\varphi(x) &= 0 \\ \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right) \varphi(x) &= 0 \end{aligned}$$

Para resolver la ecuación diferencial, conviene adimensionalizar. Definimos:

$$\alpha^2 = \frac{m\omega}{\hbar} \quad \beta = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad u = \alpha x$$

Con esto, la ecuación resulta:

$$\frac{d^2}{du^2} \varphi(u) + \left(\frac{\beta}{\alpha^2} - u^2 \right) \varphi(u) = 0 \quad (1)$$

- Como lo que estamos encontrando son funciones de onda, estas deben ser continuas y acotadas para el rango de la variable. Una práctica usual, entonces, al resolver la ecuación de Schrödinger, es estudiar *a priori* el comportamiento asintótico de la función para evitar posibles divergencias. Si bien esto no garantiza totalmente el buen comportamiento de la función que estamos resolviendo, al menos, permite

eliminar alguna divergencia. Al final, se vuelve a verificar que la función se porte bien y, en caso necesario, se eliminan las divergencias que pueda haber. Esto *es* aplicar la condición de contorno de la función de onda.

- Entonces, las $\varphi(u)$ deben ser continuas y acotadas $\forall u$:

Estudiamos el comportamiento asintótico. Si consideramos $u^2 \rightarrow \infty$, en la ecuación (1) se puede “tirar”

$\frac{\beta}{\alpha^2}$ frente a u^2 , y la ecuación asintótica resulta:

$$\frac{d^2}{du^2} \varphi_{as}(u) - u^2 \varphi_{as}(u) = 0 \quad (2)$$

Esta es la ecuación cuya solución es una gaussiana. Pero para no quedarnos solo con eso, vamos a relacionar esta ecuación con la ya conocida del pozo cuadrado:

$$\frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) - k^2 \varphi(x) = 0 \quad \text{donde } k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (V_o - E)$$

que tiene como soluciones e^{-kx} y e^{kx} .

En nuestro caso, $V_o \rightarrow \gamma u^2$. Entonces:

$$k = \frac{[2m(\gamma u^2 - E)]^{\frac{1}{2}}}{\hbar} \xrightarrow[u \rightarrow \infty]{} \frac{[2m\gamma u^2]^{\frac{1}{2}}}{\hbar} \rightarrow Cu \quad \text{con } C = \text{cte}$$

Es decir, para $u \rightarrow \infty$, comparando con las soluciones del pozo, cabe esperar que $\varphi_{as}(u)$ vaya como:

$$\varphi_{as}(u) \propto \underset{=0}{A} e^{Cu^2} + B e^{-Cu^2} \propto e^{-Cu^2} \quad \text{donde } A = 0 \text{ para que no diverja.}$$

En la ecuación (2), la derivada segunda:

$$\frac{d^2}{du^2} (e^{-Cu^2}) = -2C [e^{-Cu^2} + u(-2Cu e^{-Cu^2})] \xrightarrow[u \rightarrow \infty]{} 4C^2 u^2 e^{-Cu^2}$$

Reemplazando en la ecuación:

$$(4C^2 u^2 - u^2) e^{-Cu^2} = (4C^2 - 1) u^2 e^{-Cu^2} = 0 \Rightarrow (4C^2 - 1) = 0 \quad \text{porque debe valer } \forall u:$$

$$\Rightarrow C = \frac{1}{2}$$

Entonces:

$$\boxed{\varphi_{as}(u) \propto e^{-\frac{1}{2}u^2}}$$

- Es un truco usual intentar una solución que sea la solución asintótica por otra función:
- $\varphi(u) = e^{-\frac{1}{2}u^2} H(u)$ (aquí ya extrajimos una divergencia)

Introducimos esta función en (1) y queda una ecuación diferencial para $H(u)$:

$$\frac{d^2}{du^2} H(u) - 2u \frac{d}{du} H(u) + \left(\frac{\beta}{\alpha^2} - 1 \right) H(u) = 0$$

Esta es una ecuación diferencial conocida → ecuación de Hermite. Vamos a encontrar la solución.

- Como solución, intentamos un desarrollo en serie:

$$H(u) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k u^k$$

$$\frac{d}{du} H(u) = \sum_{k=1}^{\infty} k a_k u^{k-1}$$

$$\frac{d^2}{du^2} H(u) = \sum_{k=2}^{\infty} k(k-1) a_k u^{k-2}$$

En la ecuación diferencial:

$$\sum_{k=2}^{\infty} k(k-1) a_k u^{k-2} - 2u \sum_{k=1}^{\infty} k a_k u^{k-1} + \left(\frac{\beta}{\alpha^2} - 1 \right) \sum_{k=0}^{\infty} a_k u^k = 0$$

Esta ecuación debe cumplirse $\forall u \Rightarrow$ los coeficientes de cada potencia deben ser nulos. Vamos a acomodar un poco las sumatorias:

$$\sum_{k=0}^{\infty} \left[(k+2)(k+1) a_{k+2} u^k - 2k a_k u^k + \left(\frac{\beta}{\alpha^2} - 1 \right) a_k u^k \right] = 0$$

$$\sum_{k=0}^{\infty} \left[(k+2)(k+1) a_{k+2} - 2k a_k + \left(\frac{\beta}{\alpha^2} - 1 \right) a_k \right] u^k = 0$$

Es decir:

$$\left[(k+2)(k+1) a_{k+2} - 2k a_k + \left(\frac{\beta}{\alpha^2} - 1 \right) a_k \right] = 0 \Rightarrow a_{k+2} = \frac{(2k+1) - \frac{\beta}{\alpha^2}}{(k+2)(k+1)} a_k$$

Encontramos una *relación de recurrencia*. Vemos que necesitamos dos constantes de integración, a_0 y a_1 , para obtener todos los coeficientes de las series. Y eso está bien, porque la ecuación es una ecuación de segundo grado. Estos coeficientes se obtienen con la normalización de las funciones de onda. Y vemos que son dos series: con el coeficiente a_0 obtenemos la serie de las potencias pares, y con el coeficiente a_1 , la serie de las potencias impares.

- Todo bien? No, pues vamos a ver que estas series infinitas no son buenas funciones de onda, porque divergen en $\pm \infty$. Para verlo, vamos a comparar nuestra solución con alguna serie. Veamos; la función encontrada “completa” es:

$$\varphi(u) = e^{-\frac{1}{2}u^2} H(u)$$

El factor $e^{-\frac{1}{2}u^2}$ mata casi cualquier función en $|u| \rightarrow \infty$. El problema sería si $H(u \rightarrow \pm \infty) \rightarrow e^{\gamma u^2}$ con $\gamma \geq \frac{1}{2}$. En ese caso, la función $\varphi(u)$ no estaría acotada y divergiría en $\pm \infty$. Entonces comparemos

nuestra serie con la serie e^{u^2} para $u \rightarrow \pm \infty$:

$$e^{u^2} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{u^{2k}}{k!} = \sum_{\substack{k=0 \\ \text{pares}}}^{\infty} \frac{u^k}{\left(\frac{k}{2}\right)!}$$

La forma de ver si las dos series se portan de la misma manera para $u \rightarrow \pm\infty$ es comparar el cociente entre dos potencias sucesivas. Como estamos viendo cómo se comportan para u grande, comparamos para $k \gg$ (porque estos son los términos que dominan la serie en ese límite):

$$\frac{\left(\frac{k}{2}\right)!}{\left(\frac{k}{2}+1\right)!} = \frac{1}{\frac{k}{2}+1} \rightarrow \frac{2}{k} \text{ para } k \gg$$

Nuestra serie de las potencias pares:

$$\frac{a_{k+2}}{a_k} = \frac{(2k+1) - \frac{\beta}{\alpha^2}}{(k+2)(k+1)} \rightarrow \frac{2k}{k^2} = \frac{2}{k} \text{ para } k \gg$$

Ambas series solo pueden diferir en un factor constante en ese límite. Para la serie de los impares, solo hay que sacar factor común u de la serie, y entonces solo difieren en $u \times cte$. O sea:

$$H(u \rightarrow \infty) \rightarrow \begin{cases} Ae^{u^2} & \text{para la serie de los pares} \\ A'ue^{u^2} & \text{para la serie de los impares} \end{cases}$$

• Así, $\varphi(u) = e^{-\frac{1}{2}u^2} H(u)$ diverge para $|u| \rightarrow \infty$. Todo está mal? No. La matemática nos da *todas* las soluciones posibles de una ecuación. De todas, tenemos que quedarnos con aquellas que tengan sentido físico, es decir, sean buenas funciones de onda. Es evidente que para las series infinitas la cosa anda mal. Entonces, buscamos truncar las series, con lo que, de todas las soluciones posibles, nos quedamos con los polinomios. Esto es aplicar la condición de contorno. Si miramos la relación de recurrencia, vemos que, si para algún k el coeficiente $a_k = 0$, todos los coeficientes siguientes van a ser nulos. Podemos hacer eso? Sí, pues todavía tenemos que determinar las energías posibles y, estas están en β . Entonces, para la potencia $k = n$:

$$(2n+1) - \frac{\beta}{\alpha^2} = 0$$

$$\frac{2mE\hbar}{m\omega\hbar^2} = 2n+1 \Rightarrow \boxed{E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)}$$

Encontramos las energías permitidas. El oscilador tiene un espectro discreto, y las energías están cuantificadas y n nos da la energía de cada nivel. La diferencia de energía entre dos niveles sucesivos es:

$$\Delta E = \hbar\omega \quad \text{Planck tenía razón!}$$

• Lo que nunca hubiera podido imaginar Planck es ese término $\frac{1}{2}$ que aparece en la expresión de la energía. El cero de energías está en $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$, contrariamente a lo que sucede clásicamente (esto ya lo

discutimos en la clase 19), y está relacionado con el principio de incerteza. E_0 es el nivel de energía mínima y, por lo tanto, también podría ser de reposo. Pero el “reposo cuántico” no es lo mismo que el clásico. El reposo clásico en un campo $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$ corresponde a que la partícula esté en el mínimo de potencial y sin velocidad alguna. Pero esto no puede ser así cuánticamente porque debe cumplirse el principio de incerteza. Si tengo a la partícula en el mínimo del potencial, $\Delta x = 0$, y por lo tanto, $\Delta p \rightarrow \infty \Rightarrow \Delta T \rightarrow \infty$; y si $\Delta p = 0$, entonces $\Delta x \rightarrow \infty$ y la partícula no está localizada. Por lo tanto, el *reposo cuántico* es un compromiso entre $\Delta x \neq 0$ y $\Delta p \neq 0$, pero tal que $\Delta x \Delta p$ es lo mínimo posible. Y esto va a corresponder al estado de mínima energía $\varphi_0(x)$. En $\varphi_0(x)$ yo tengo la mínima energía cinética posible y la mínima dispersión espacial compatible con el principio de incerteza. Esta energía se llama *energía del punto cero* y es fundamental en cualquier cálculo que se haga, por ejemplo, de las vibraciones de los átomos en una red cristalina o de los estados vibracionales de las moléculas.

- Con estas ideas, calculemos la energía del punto cero por el principio de incerteza. La diferencia de energía entre el nivel de mínima energía y el cero del potencial es:

$$\Delta E = \frac{(\Delta p)^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(\Delta x)^2$$

con $\Delta x \Delta p \approx \frac{\hbar}{2}$ (como corresponde a la mínima incerteza)

$$\Delta E = \frac{1}{2m} \frac{\hbar^2}{4(\Delta x)^2} + \frac{1}{2}m\omega^2(\Delta x)^2 = \frac{1}{8m} \frac{\hbar^2}{(\Delta x)^2} + \frac{1}{2}m\omega^2(\Delta x)^2$$

Para que sea mínima:

$$\frac{d(\Delta E)}{d(\Delta x)} = -\frac{\hbar^2}{8m} \frac{2}{(\Delta x)^3} + m\omega^2(\Delta x) = 0$$

$$-\frac{\hbar^2}{4m} + m\omega^2(\Delta x)^4 = 0 \Rightarrow \Delta x = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Con este valor: $\Delta p = \left(\frac{\hbar m \omega}{2}\right)^{\frac{1}{2}}$

$$\text{y } \Delta E = \frac{1}{2m} \frac{\hbar m \omega}{2} + \frac{1}{2}m\omega^2 \frac{\hbar}{2m\omega} \Rightarrow \boxed{\Delta E = \frac{1}{2}\hbar\omega}$$

- Volviendo a las funciones de onda, entonces:

$$\varphi_n(u) = A_n e^{-\frac{1}{2}u^2} H_n(u) \rightarrow \text{corresponde al nivel } E_n$$

donde los $H_n(u)$ son polinomios de grado n y se llaman *polinomios de Hermite*, y A_n es el factor de normalización:

$$\varphi_n(u) = \left(\frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi}} \right) e^{-\frac{1}{2}u^2} H_n(u)$$

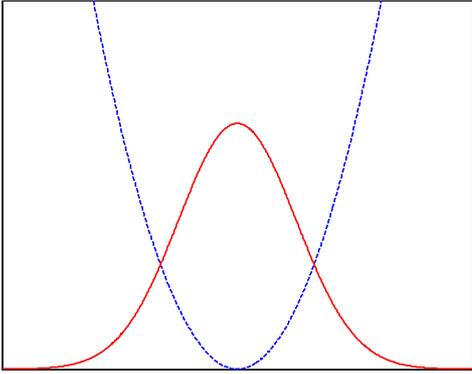
Los polinomios de Hermite, para los primeros niveles son:

n	$H_n(u)$	Paridad
0	1	+1
1	$2u$	-1
2	$2 - 4u^2$	+1
3	$12u - 8u^3$	-1

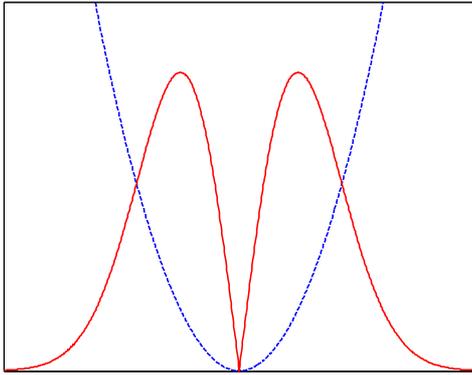
Notemos que las funciones son pares o impares (tienen una paridad bien definida), es decir, simétricas o antisimétricas respecto de la simetría del potencial, como corresponde para que la densidad de probabilidad tenga la misma simetría que el potencial. Esto ya lo discutimos en la clase 19.

- Vemos que, en todos los casos, la función de onda es la gaussiana “partida” por el polinomio de grado n . Esto hace que, a medida que n aumenta, las funciones de onda (y las densidades de probabilidad) aumenten el número de nodos. De hecho, el número de nodos es igual a n .
- Grafiquemos las primeras densidades de probabilidad (superponemos el gráfico del potencial para que se vea por dónde se extiende la función). Vemos cómo la densidad de probabilidad tiene la misma simetría que el potencial. Noten también cómo se extiende fuera del pozo (eso ya no nos asusta), y cómo los lóbulos más cercanos a los puntos de retorno clásicos son más altos que en el centro del pozo, a medida que aumenta n (piensen por qué y traten de relacionarlo con lo que sería la probabilidad de encontrar a la partícula entre $(x, x + dx)$ en el caso clásico - dónde tendrían más probabilidad de encontrarla?)

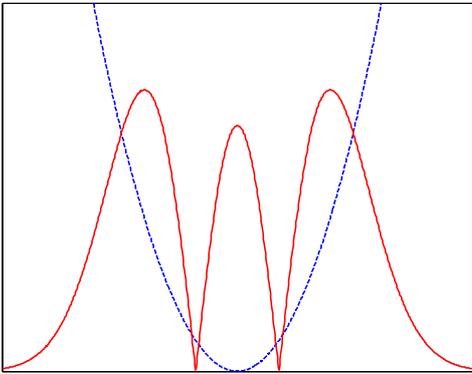
$n = 0$



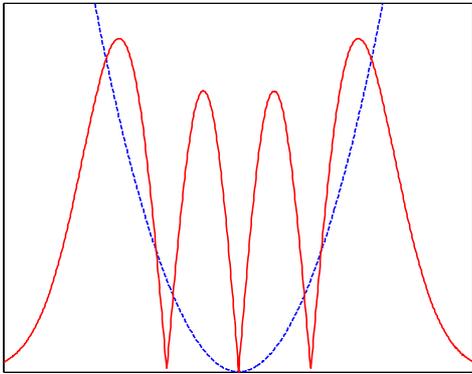
$n = 1$



$n = 2$

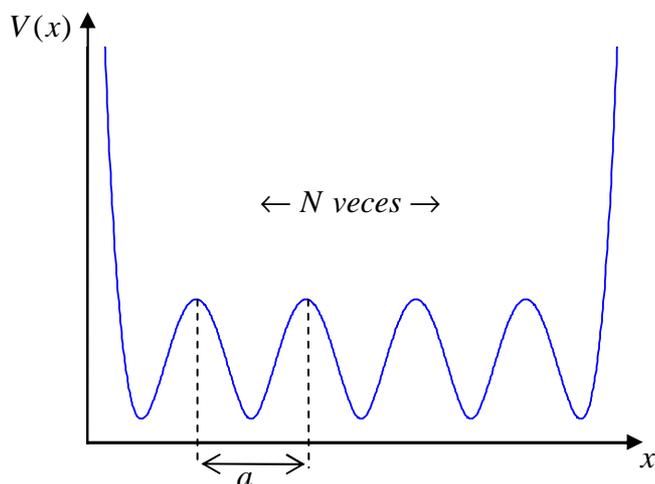


$n = 3$



Clase 23: Potenciales periódicos – Separación de variables.

Vamos a ver una primera aproximación al problema de partículas en potenciales periódicos, Esto aplica, por ejemplo, a e^- en cristales, o en polímeros, donde hay una unidad atómica o molecular que se repite periódicamente. Como esto es una primera aproximación, vamos a suponer que el potencial es infinitamente periódico. Físicamente, esto significa que estamos lejos de los bordes, por ejemplo, los bordes del material, donde ya sabemos que este está “cerrado” por una barrera de potencial que quiebra la simetría e impide que los e^- se escapen. Esta barrera es lo que llamamos, *función trabajo*.



$$N \rightarrow \infty$$

Queremos saber cómo son los estados de un e^- en este tipo de potencial. Vamos a trabajar en una sola dimensión, si bien, en el problema real, generalmente se tiene periodicidad en las tres dimensiones. Suponemos que el tamaño de la celda es a .

- Cuál es la característica principal de este sistema?

$V(x)$ es periódico con el período de la red, es decir:

$$V(x+a) = V(x) \quad \text{sii } N \rightarrow \infty \text{ (no es válido en los extremos).}$$

En este caso se puede encontrar una propiedad muy interesante del hamiltoniano \hat{H} , que es que \hat{H} es *invariante traslacional*, es decir, si traslado a \hat{H} en un número entero de a , los autoestados van a ser los mismos. Esto es una simetría e, igual que en física clásica, las simetrías son muy importantes en física cuántica. Es decir, que sea invariante traslacional significa:

$$\hat{H}(x-a)\varphi(x-a) = \hat{H}(x)\varphi(x-a) \quad (1)$$

- Cómo trabajamos con simetrías en cuántica? Vamos a introducir un operador (no hermítico, no observable) cuyo efecto, aplicado a una función, es realizar la operación de simetría. En este caso, introducimos un operador \hat{T}_a tal que aplicado a una función $\varphi(x)$ la “corre” en a :

$$\hat{T}_a\varphi(x) = \varphi(x-a)$$

Estos operadores que realizan operaciones de simetría son *operadores unitarios* (en una próxima sección vamos a dar algunas características generales de ellos).

- Vamos a encontrar \hat{T}_a . Para eso, hacemos un desarrollo en serie de $\varphi(x)$ en un entorno de a .

Llamemos:

$$u = x - a$$

$$u_o = x$$

Entonces:

$$\varphi(u \approx u_o) = \varphi(u_o) + \left. \frac{\partial}{\partial u} \varphi(u) \right|_{u_o} (u - u_o) + \frac{1}{2!} \left. \frac{\partial^2}{\partial u^2} \varphi(u) \right|_{u_o} (u - u_o)^2 + \dots$$

$$\varphi(x - a) = \varphi(x) - a \left. \frac{\partial}{\partial x} \varphi(x) \right|_x + \frac{a^2}{2} \left. \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi(x) \right|_x - \dots$$

En forma de operador, $\hat{p}_x \equiv \hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial x} = \frac{i}{\hbar} \hat{p}$

Entonces:

$$\begin{aligned} \varphi(x - a) &= \varphi(x) - \frac{ia}{\hbar} \hat{p} \varphi(x) + \frac{1}{2} \left(-\frac{ia\hat{p}}{\hbar} \right)^2 \varphi(x) \dots \\ &= \left[1 - \frac{ia}{\hbar} \hat{p} + \frac{1}{2} \left(-\frac{ia\hat{p}}{\hbar} \right)^2 \dots \right] \varphi(x) \end{aligned}$$

La serie infinita corresponde a la función exponencial: $e^{-x} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-x)^k}{k!}$. Entonces:

$$\Rightarrow \varphi(x - a) = e^{-\frac{ia\hat{p}}{\hbar}} \varphi(x) \Rightarrow \boxed{\hat{T}_a = e^{-\frac{ia\hat{p}}{\hbar}}}$$

(Cómo se trabaja con un operador en el exponente de una exponencial? Simplemente, desarrollando la serie). Esto es fácilmente extrapolable a tres dimensiones. Tendríamos un operador de estos para cada una de las dimensiones y los parámetros de la red los juntamos en un vector \vec{a} . En ese caso, el operador de traslación es:

$$\boxed{\hat{T}_{\vec{a}} = e^{-\frac{i\vec{a} \cdot \vec{p}}{\hbar}}}$$

• Dijimos que el hamiltoniano es invariante traslacional, y, eso conduce a la condición (1). Vamos a escribir esa condición usando el operador de traslación \hat{T}_a :

$$\underbrace{\hat{H}(x - a)\varphi(x - a)}_{\hat{T}_a[\hat{H}(x)\varphi(x)]} = \underbrace{\hat{H}(x)\varphi(x - a)}_{\hat{T}_a[\varphi(x)]}$$

En el primer miembro, el operador \hat{T}_a “corre” la función $\hat{H}(x)\varphi(x)$. En el segundo, solo la función $\varphi(x)$:

$$\hat{T}_a \hat{H}(x)\varphi(x) = \hat{H}(x)\hat{T}_a \varphi(x) \Rightarrow \left[\hat{T}_a \hat{H}(x) - \hat{H}(x)\hat{T}_a \right] \varphi(x) = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{[\hat{H}(x), \hat{T}_a] = 0}$$

Es decir, el hamiltoniano invariante traslacional conmuta con el operador traslación. Esto es general y muy importante, ya que es la forma como trabajamos en cuántica con simetrías:

Cuando tenemos un sistema con alguna simetría, el hamiltoniano del sistema conmuta con el operador que realiza esa operación de simetría.

• Podemos verificar que nuestro \hat{H} conmuta con \hat{T}_a . Efectivamente:

$$[\hat{T}_a, \hat{H}(x)]\varphi(x) = \left[e^{-\frac{ia\hat{p}}{\hbar}}, \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(x) \right] \varphi(x) = \left[e^{-\frac{ia\hat{p}}{\hbar}}, \hat{V}(x) \right] \varphi(x)$$

Las funciones de \hat{p} conmutan entre sí. Hay que ver si \hat{T}_a conmuta con $\hat{V}(x)$.

$$\begin{aligned} [\hat{T}_a, \hat{V}(x)]\varphi(x) &= \hat{T}_a \hat{V}(x) \varphi(x) - \hat{V}(x) \hat{T}_a \varphi(x) = \hat{V}(x-a) \varphi(x-a) - \hat{V}(x) \varphi(x-a) = \\ &= \hat{V}(x) \varphi(x-a) - \hat{V}(x) \varphi(x-a) = 0 \end{aligned}$$

ya que $\hat{V}(x-a) = \hat{V}(x)$

Noten que el operador traslación depende de \hat{p} . Clásicamente, sabemos que si un sistema tiene simetría de traslación, el impulso lineal es constante de movimiento. Acá, la simetría de traslación no es a cualquier punto del espacio (la traslación es por pasos discretos), por lo que \hat{p} no es constante de movimiento (no conmuta con \hat{H}), pero sí conmuta el operador traslación.

- Esta propiedad tiene una consecuencia importante:

$$[\hat{H}(x), \hat{T}_a] = 0 \Rightarrow \hat{H}(x) \text{ y } \hat{T}_a \text{ comparten autofunciones}$$

Es decir que, si encontramos las características de las autofunciones de \hat{T}_a , vamos a saber características de las autofunciones de $\hat{H}(x)$. Vamos a encontrar esas características. Si $\varphi(x)$ es autofunción de \hat{T}_a :

$$\hat{T}_a \varphi(x) = \lambda_a \varphi(x) = \varphi(x-a) \quad (\text{porque, además, } \hat{T}_a \text{ corre la función})$$

Como $\varphi(x)$ también es autofunción de $\hat{H}(x)$, la densidad de probabilidad debe reflejar la simetría del potencial:

$$|\varphi(x)|^2 = |\varphi(x-a)|^2$$

$$|\varphi(x)|^2 = |\lambda_a \varphi(x)|^2 = |\lambda_a|^2 |\varphi(x)|^2 \Rightarrow |\lambda_a|^2 = 1 \Rightarrow \lambda_a = e^{i\alpha}$$

con lo que:

$$\varphi(x-a) = e^{i\alpha} \varphi(x)$$

Si vuelvo a aplicar \hat{T}_a :

$$\hat{T}_a \hat{T}_a \varphi(x) = e^{2i\alpha} \varphi(x) = \varphi(x-2a)$$

Sin perder generalidad (pero teniendo en cuenta que $\hat{T}_a = f(\hat{p})$), escribamos $\alpha = -ka$:

$$\Rightarrow \varphi(x-a) = e^{-ika} \varphi(x) \quad (2)$$

Con esta característica, qué pinta tendrá $\varphi(x)$? Corro la función y aparece ese factor de fase. Entonces propongo:

$$\varphi(x) = A e^{ikx} u(x) \quad \text{con } A \equiv \text{cte de normalización.}$$

Entonces:

$$\varphi(x-a) = A e^{ik(x-a)} u(x-a) = e^{-ika} \underbrace{A e^{ikx} u(x-a)}_{\varphi(x)} \quad (3)$$

Comparando (2) con (3) vemos que:

$$\varphi(x) = Ae^{ikx}u(x) = Ae^{ikx}u(x-a) \Rightarrow \boxed{u(x) = u(x-a)}$$

O sea que $u(x)$ es una función periódica con el período de la red.

- Entonces, las autofunciones del e^- en este potencial periódico tienen esta pinta:

$$\boxed{\varphi(x) = Ae^{ikx}u(x)}$$

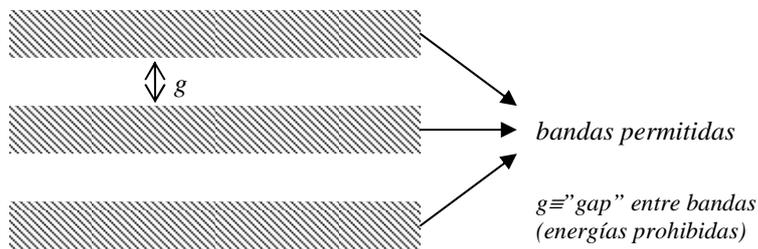
con $u(x)$ periódica con el período de la red. Estas funciones se llaman *funciones de Bloch* y ustedes las van a usar en Estructura 2 (sólidos). No necesitamos, para encontrar la forma de esta función, resolver la ecuación de Schrödinger, sino solo tener en cuenta las condiciones de simetría. Noten que es la función de onda de un e^- libre (e^{ikx}) modulada por una función que tiene la simetría de la red. y que, además, como

$$|\varphi(x)|^2 = |\varphi(x-a)|^2$$

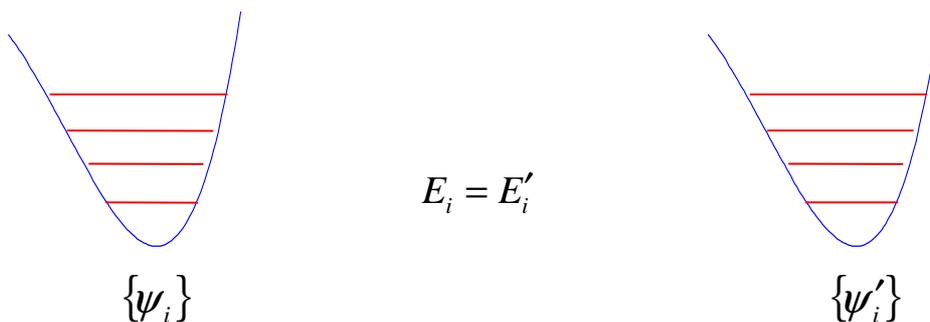
la densidad de probabilidad de encontrar al e^- en alguna zona de la red es una función periódica y, por lo tanto, tenemos al e^- totalmente delocalizado en la red.

- Cómo se obtiene $u(x)$? $u(x)$ depende, obviamente, de la forma de cada una de las unidades del potencial. Por eso, para encontrar esa función, se resuelve la ecuación de Schrödinger para la unidad de potencial, con condiciones de contorno periódicas.

- Vamos a dar alguna idea sobre las energías en el sólido. Mencionamos en otra clase que, en un sólido, las energías permitidas de los e^- se reúnen en bandas:

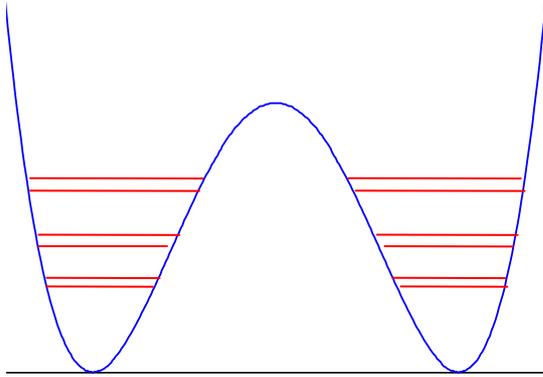


Pensémoslo así. Supongamos dos pozos de potencial idénticos separados por una distancia suficientemente grande ($\rightarrow \infty$, en el sentido físico):

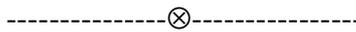


El e^- puede estar en cualquiera de los dos pozos (no “ve” el otro pozo). En cada uno de ellos tiene exactamente el mismo espectro de niveles, es decir hay *degeneración*.

- Si acercamos los dos pozos, ya no se puede despreciar la interacción entre ambos y la degeneración se rompe, produciéndose un desdoblamiento de los niveles:



Esto mismo se puede repetir para un número N de pozos idénticos, produciéndose grupos de N niveles. Si $N \rightarrow \infty$, entonces vamos a tener conjuntos de niveles agrupados en bandas continuas.



- *Nota: Operadores unitarios*

Un operador unitario es aquel que cumple:

$$\hat{S}\hat{S}^+ = \hat{I} \Rightarrow \hat{S}^+ = \hat{S}^{-1}$$

donde \hat{I} es el operador unidad, \hat{S}^+ es el adjunto hermitiano (como ya lo hemos definido) y \hat{S}^{-1} , el operador inverso.

- Tienen la siguiente propiedad. Sean $\{\psi_i\}$ un conjunto de funciones ortonormales:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \psi_2 d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \hat{I} \psi_2 d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \hat{S}^+ \underbrace{\hat{S} \psi_2}_{\phi} d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} \phi \hat{S}^* \psi_1^* d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{S} \psi_2) (\hat{S}^* \psi_1^*) d^3x = \delta_{12}$$

\Rightarrow el operador unitario no cambia la norma de las funciones.

- En general, tienen la pinta:

$$\hat{S} = e^{i\hat{A}} \text{ con } \hat{A} = \hat{A}^+ \text{ (hermítico)}$$

Esto se demuestra considerando un desarrollo en serie, como hicimos para \hat{T}_a . Por lo tanto:

$$\hat{S}^+ = \hat{S}^{-1} = e^{-i\hat{A}}$$

- Sus autovalores son de la forma $e^{i\alpha}$:

$$\hat{S}\psi = \lambda\psi \Rightarrow \hat{S}\hat{S}^+\psi = \psi \quad (4)$$

Por otra parte:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{S}^+ \psi d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} \psi \underbrace{\hat{S}^* \psi^*}_{\lambda^* \psi^*} d^3x = \lambda^* \int_{-\infty}^{\infty} \psi \psi^* d^3x = \lambda^*$$

Por lo tanto: $\hat{S}^+\psi = \lambda^*\psi$

Entonces, en (4):

$$\hat{S}\hat{S}^+\psi = \lambda^*\hat{S}\psi = \lambda^*\lambda\psi = |\lambda|^2\psi = \psi \Rightarrow |\lambda|^2 = 1 \Rightarrow \boxed{\lambda = e^{i\alpha}}$$

• Todos los operadores que realizan operaciones de simetría son operadores unitarios. En particular, podemos ver que \hat{T}_a lo es:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(x) \hat{T}_a^+ \underbrace{\hat{T}_a \psi_2(x)}_{\phi} dx = \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{T}_a \psi_2(x)) (\hat{T}_a^+ \psi_1^*(x)) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2(x-a) \psi_1^*(x-a) dx = \delta_{12}$$

Es decir, \hat{T}_a no cambia la norma de las funciones.

-----⊗-----

• **Separación de variables**

A partir de la clase próxima vamos a comenzar a resolver potenciales en tres dimensiones. Para ello, veamos ahora (sin una demostración estricta) una propiedad de la ecuación de Schrödinger cuando el potencial es separable (la demostración estricta de esta propiedad se la dejamos a Teórica I y Teórica II).

• Supongamos que el potencial es:

$$V(x, y, z) = V_1(x) + V_2(y) + V_3(z) \quad \text{donde } (x, y, z) \text{ no necesariamente son coordenadas cartesianas}$$

es decir, el potencial se separa en tres funciones que dependen, cada una, solo de una coordenada (esto también es válido si hay una sola coordenada separable)

Vamos a demostrar (en realidad, solo mostrar) que las soluciones a la ecuación Schrödinger cumplen:

$$\varphi(x, y, z) = \varphi_1(x)\varphi_2(y)\varphi_3(z) \quad (5)$$

• La ecuación de Schrödinger estacionaria es:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi(\vec{x}) + V(\vec{x})\varphi(\vec{x}) = E\varphi(\vec{x})$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \varphi(\vec{x}) + (V_1(x) + V_2(y) + V_3(z))\varphi(\vec{x}) = E\varphi(\vec{x})$$

Con la forma de la función de onda propuesta, ec. (5):

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi_1(x)}{\partial x^2} + V_1(x)\varphi_1(x) \right) \varphi_2(y)\varphi_3(z) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi_2(y)}{\partial y^2} + V_2(y)\varphi_2(y) \right) \varphi_1(x)\varphi_3(z) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi_3(z)}{\partial z^2} + V_3(z)\varphi_3(z) \right) \varphi_2(y)\varphi_1(x) = E\varphi_1(x)\varphi_2(y)\varphi_3(z)$$

ya que, el operador en cada paréntesis actúa solo sobre la parte de la función de onda que depende de una sola coordenada.

Si ahora dividimos toda la ecuación por $\varphi_1(x)\varphi_2(y)\varphi_3(z)$:

$$\frac{1}{\varphi_1(x)} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi_1(x)}{\partial x^2} + V_1(x) \varphi_1(x) \right) + \frac{1}{\varphi_2(y)} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi_2(y)}{\partial y^2} + V_2(y) \varphi_2(y) \right) + \frac{1}{\varphi_3(z)} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi_3(z)}{\partial z^2} + V_3(z) \varphi_3(z) \right) = E$$

La única manera de que se cumpla esta ecuación para todo (x, y, z) es que:

$$\frac{1}{\varphi_1(x)} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi_1(x)}{\partial x^2} + V_1(x) \varphi_1(x) \right) = E_1$$

$$\frac{1}{\varphi_2(y)} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi_2(y)}{\partial y^2} + V_2(y) \varphi_2(y) \right) = E_2$$

$$\frac{1}{\varphi_3(z)} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi_3(z)}{\partial z^2} + V_3(z) \varphi_3(z) \right) = E_3$$

donde (E_1, E_2, E_3) **no** son energías para cada una de las coordenadas, sino constantes de separación de las ecuaciones, tal que la energía es $E = E_1 + E_2 + E_3$

• Resulta, entonces:

$$\begin{cases} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi_1(x)}{\partial x^2} + V_1(x) \varphi_1(x) \right) = E_1 \varphi_1(x) \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi_2(y)}{\partial y^2} + V_2(y) \varphi_2(y) \right) = E_2 \varphi_2(y) \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi_3(z)}{\partial z^2} + V_3(z) \varphi_3(z) \right) = E_3 \varphi_3(z) \end{cases}$$

El problema en tres dimensiones se puede resolver como tres problemas unidimensionales (en el caso que solo una coordenada fuera separable, sería un problema unidimensional y uno bidimensional).

• La misma idea se puede aplicar si se tiene un potencial que dependa, por ejemplo, de dos partículas, tq:

$$V(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = V_1(\vec{x}_1) + V_2(\vec{x}_2)$$

donde \vec{x}_1 (\vec{x}_2) son las coordenadas de la partícula 1 (partícula 2). Puede ser, por ejemplo, dos partículas no interactuantes, o el sistema de dos partículas interactuantes donde se ha hecho el cambio de variables al centro de masa y a la partícula de masa reducida. En ese caso, planteamos:

$$\varphi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \varphi_1(\vec{x}_1) \varphi_2(\vec{x}_2)$$

Siguiendo el mismo procedimiento que en el caso anterior, resulta:

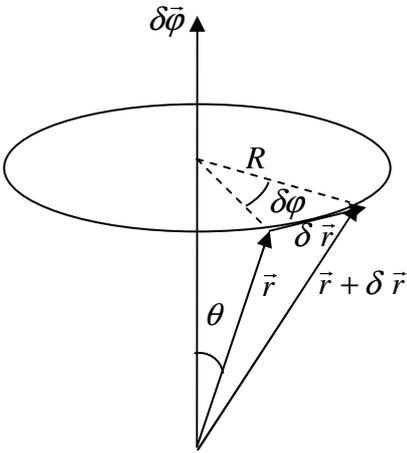
$$\begin{cases} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 + V_1(\vec{x}_1) \right] \varphi_1(\vec{x}_1) = E_1 \varphi_1(\vec{x}_1) \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + V_2(\vec{x}_2) \right] \varphi_2(\vec{x}_2) = E_2 \varphi_2(\vec{x}_2) \end{cases}$$

donde ∇_1^2 (∇_2^2) es el laplaciano sobre las coordenadas de la partícula 1 (partícula 2) y ahora E_1 (E_2) sí pueden ser las energías de cada una de las partículas.

Clase 24: Problemas tridimensionales – Impulso angular orbital – El CCOC.

Empezamos estudiando las rotaciones en un espacio de tres dimensiones. Vamos a ver que con las rotaciones hay una simetría asociada que lleva a la invariancia del impulso angular. Y vamos a ver que esto es muy importante para estudiar problemas con simetría central.

- Supongamos una función $\psi(\vec{r})$. Como es una función escalar, es invariante frente a rotaciones del sistema de coordenadas. Supongamos una rotación infinitesimal alrededor de una cierta dirección $\delta\vec{\varphi}$:



$\delta\vec{\varphi}$ indica la dirección y el sentido de la rotación. El radio de giro es;

$$R = |\vec{r}| \text{sen } \theta$$

Lo que cambia el vector \vec{r} :

$$|\delta\vec{r}| = R|\delta\vec{\varphi}| = |\vec{r}| \text{sen } \theta |\delta\vec{\varphi}|$$

Como $\delta\vec{r} \perp$ al plano generado por \vec{r} y $\delta\vec{\varphi}$:

$$\Rightarrow \delta\vec{r} = \delta\vec{\varphi} \times \vec{r}$$

(Recordemos: $\vec{v} = \vec{\omega} \times \vec{r} \Rightarrow \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{d\vec{\varphi}}{dt} \times \vec{r} \Rightarrow d\vec{r} = d\vec{\varphi} \times \vec{r}$)

Ahora supongamos que, si hay una función definida en el espacio del tipo $\psi(\vec{r})$, al hacer la rotación también “arrastramos” los valores de la función, de manera que el valor de la función en $\vec{r}' = \vec{r} - \delta\vec{r}$ es tal que $\psi(\vec{r}) \Rightarrow \psi(\vec{r}')$, donde $\psi(\vec{r}')$ es el valor de la función después de la rotación.

- Vamos a introducir un operador \hat{R} , *operador rotación*, que produce el efecto de la rotación sobre una función:

$$\hat{R}(\delta\varphi)\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} - \delta\vec{r})$$

donde este operador rotación $\hat{R}(\delta\varphi)$ rota un ángulo infinitesimal $\delta\varphi$.

- Ahora podemos hacer lo mismo que hicimos para encontrar el operador de traslación. Para ello, desarrollamos el miembro derecho en serie de Taylor respecto de $\delta\vec{r}$, es decir:

$$\hat{R}(\delta\varphi)\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r}) - \delta\vec{r} \cdot \nabla \psi(\vec{r}) \quad \text{donde cortamos el desarrollo a primer orden pues } \delta\vec{r} \ll .$$

Pero, como vimos, $\delta\vec{r} = \delta\vec{\varphi} \times \vec{r}$:

$$\hat{R}(\delta\varphi)\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r}) - (\delta\vec{\varphi} \times \vec{r}) \cdot \nabla \psi(\vec{r})$$

Tenemos un producto mixto; podemos rotar cíclicamente los vectores:

$$\hat{R}(\delta\varphi)\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r}) - [(\vec{r} \times \nabla) \cdot \delta\vec{\varphi}]\psi(\vec{r})$$

$$\hat{R}(\delta\varphi)\psi(\vec{r}) = [1 - (\vec{r} \times \nabla) \cdot \delta\vec{\varphi}]\psi(\vec{r})$$

Entonces:

$$\hat{R}(\delta\varphi) = [1 - (\vec{r} \times \nabla) \cdot \delta\vec{\varphi}]$$

Ahora bien, recordemos:

$$\vec{p} = -i\hbar\nabla \Rightarrow \vec{r} \times \nabla = \frac{i}{\hbar}(\vec{r} \times \vec{p}) = \frac{i}{\hbar} \vec{L}$$

Con lo que:

$$\hat{R}(\delta\varphi) = 1 - \frac{i}{\hbar} \vec{L} \cdot \delta\vec{\varphi}$$

• Si ahora hacemos una rotación finita, el cambio en \vec{r} ya no va a ser chico. Vamos, por completitud, a encontrar el operador rotación que produce una rotación finita. Para ello, tengamos en cuenta que las rotaciones son conmutativas (cambio el orden de dos rotaciones y obtengo el mismo resultado) y asociativas (una rotación de 90° puedo hacerla rotando primero 60° y luego 30°). Entonces:

$$\hat{R}(\varphi + \delta\varphi) = \hat{R}(\varphi)\hat{R}(\delta\varphi) = \hat{R}(\varphi) \left[1 - \frac{i}{\hbar} \delta\vec{\varphi} \cdot \vec{L} \right] \quad (\vec{L} \text{ y } \delta\vec{\varphi} \text{ conmutan})$$

$$\hat{R}(\varphi + \delta\varphi) - \hat{R}(\varphi) = \hat{R}(\varphi) \left(-\frac{i}{\hbar} \delta\vec{\varphi} \cdot \vec{L} \right) = \hat{R}(\varphi) \left(-\frac{i}{\hbar} \delta\varphi \hat{n} \cdot \vec{L} \right) \quad \text{donde } \hat{n} \equiv \text{dirección del eje de rotación}$$

$$\Rightarrow \frac{\hat{R}(\varphi + \delta\varphi) - \hat{R}(\varphi)}{\delta\varphi} = \hat{R}(\varphi) \left(-\frac{i}{\hbar} \hat{n} \cdot \vec{L} \right)$$

Haciendo el límite para $\delta\varphi \rightarrow 0$:

$$\lim_{\delta\varphi \rightarrow 0} \frac{\hat{R}(\varphi + \delta\varphi) - \hat{R}(\varphi)}{\delta\varphi} = \frac{d\hat{R}(\varphi)}{d\varphi} = \hat{R}(\varphi) \left(-\frac{i}{\hbar} \hat{n} \cdot \vec{L} \right)$$

$$\Rightarrow \hat{R}(\varphi) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{n} \cdot \vec{L} \varphi} = e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{\varphi} \cdot \vec{L}}$$

Notemos que, como adelantamos, $\hat{R}(\varphi)$ también es un operador unitario.

• Vemos que el operador rotación, infinitesimal o finita, tiene que ver con el impulso angular (como el operador de traslación tenía que ver con el impulso lineal). Si tengo un problema tal que el hamiltoniano cumple $[\hat{H}, \hat{R}] = 0$, el problema tiene alguna simetría de rotación. Efectivamente:

Si \hat{H} es invariante rotacional y \vec{r}' es una posición rotada, entonces $\hat{H}(\vec{r}')$ tiene la misma forma que $\hat{H}(\vec{r})$ y, por lo tanto, va a tener las mismas autofunciones:

$$\hat{H}(\vec{r}')\psi(\vec{r}') = \hat{H}(\vec{r})\psi(\vec{r}')$$

Escribamos esto con el operador rotación:

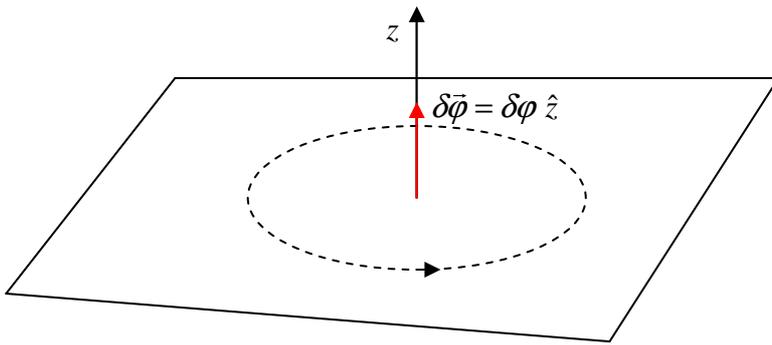
$$\hat{R}(\hat{H}(\vec{r})\psi(\vec{r})) = \hat{H}(\vec{r}')\hat{R}\psi(\vec{r})$$

$$[\hat{R}\hat{H}(\vec{r}) - \hat{H}(\vec{r}')\hat{R}]\psi(\vec{r}) = 0 \Rightarrow [\hat{H}, \hat{R}] = 0$$

• Para que $[\hat{H}, \hat{R}] = 0$, alcanza con que el hamiltoniano conmute con el impulso angular. Veamos dos casos:

→ Si el sistema tiene simetría azimutal:

El sistema es invariante frente a rotaciones en un plano.



Llamemos z a la dirección perpendicular a ese plano. Para que $[\hat{H}, \hat{R}] = 0$, es necesario y suficiente que \hat{H} conmute con el operador rotación que efectúa una rotación infinitesimal en el plano:

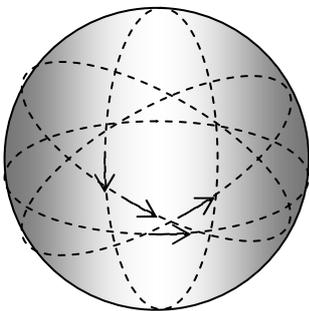
$$\begin{aligned} \hat{R}(\delta\vec{\varphi}) &= 1 - \frac{i}{\hbar} \delta\vec{\varphi} \cdot \vec{L} = 1 - \frac{i}{\hbar} \delta\varphi \hat{z} \cdot \vec{L} = \\ &= 1 - \frac{i}{\hbar} \delta\varphi \hat{L}_z \end{aligned}$$

$$[\hat{H}, \hat{R}(\delta\vec{\varphi})] = \left[\hat{H}, 1 - \frac{i}{\hbar} \delta\varphi \hat{L}_z \right] = -\frac{i}{\hbar} \delta\varphi [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0 \Rightarrow \boxed{[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0}$$

⇒ Si el sistema tiene *simetría azimutal*, \hat{L}_z es constante de movimiento y comparte autofunciones con \hat{H} (donde z es la dirección perpendicular al plano de simetría).

→ Si el sistema tiene simetría esférica (\equiv central):

El sistema es invariante frente a rotaciones en todas las direcciones



Para que $[\hat{H}, \hat{R}] = 0$, es necesario y suficiente que \hat{H} conmute con el operador rotación que efectúa una rotación infinitesimal en una dirección totalmente arbitraria:

$$\begin{aligned} \hat{R}(\delta\vec{\varphi}) &= 1 - \frac{i}{\hbar} \delta\vec{\varphi} \cdot \vec{L} = 1 - \frac{i}{\hbar} \delta\varphi \hat{n} \cdot \vec{L} = \\ &= 1 - \frac{i}{\hbar} \delta\varphi \hat{L}_n \end{aligned}$$

donde \hat{n} es un versor en cualquier dirección del espacio.

$$[\hat{H}, \hat{R}(\delta\vec{\varphi})] = \left[\hat{H}, 1 - \frac{i}{\hbar} \delta\vec{\varphi} \cdot \vec{L} \right] = -\frac{i}{\hbar} \delta\vec{\varphi} \cdot [\hat{H}, \vec{L}] = 0 \Rightarrow \boxed{[\hat{H}, \vec{L}] = 0}$$

⇒ Si el sistema tiene *simetría esférica*, \vec{L} es constante de movimiento y comparte autofunciones con \hat{H} .

- Cualquier similitud con el caso clásico no es casual.
- Vemos que el impulso angular va a ser importante en el estudio de sistemas con simetría de rotación.

Por lo tanto, vamos a estudiar algunas de sus propiedades.

1) Propiedades de conmutación.

$$\hat{L}_x = yp_z - zp_y \quad \hat{L}_y = zp_x - xp_z \quad \hat{L}_z = xp_y - yp_x \quad (\text{recuerden que } [x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij})$$

Calculemos (son todos operadores; no pongo el “sombrecito” por simplicidad)

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= [yp_z - zp_y, zp_x - xp_z] = [yp_z, zp_x] - \underbrace{[zp_y, zp_x]}_0 - \underbrace{[yp_z, xp_z]}_0 + [zp_y, xp_z] = \\ &= y \underbrace{[p_z, z]}_{-i\hbar} p_x + p_y \underbrace{[z, p_z]}_{i\hbar} x = -i\hbar(yp_x - xp_y) = i\hbar(xp_y - yp_x) \end{aligned}$$

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

• Esto es general: las componentes de \vec{L} no conmutan:

$$\boxed{[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar\hat{L}_k} \text{ con } (i, j, k) = (x, y, z) \text{ y todas las permutaciones cíclicas.}$$

Esto tiene una consecuencia notable: no se pueden medir simultáneamente, con total certeza, dos componentes del impulso angular. Es decir, existen relaciones de incerteza entre las componentes:

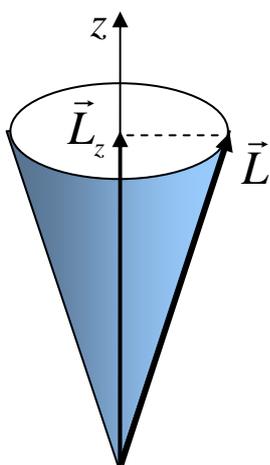
$$\Delta\hat{L}_i\Delta\hat{L}_j \geq \frac{\hbar}{2} |\langle \hat{L}_k \rangle|$$

• Si definimos el operador $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$, es decir, el módulo al cuadrado del vector, se puede ver que (probarlo):

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_i] = 0 \text{ con } i = x, y, z$$

o sea que el módulo al cuadrado del vector impulso angular sí conmuta con las componentes. Esto significa que puedo tener bien definidos simultáneamente \hat{L}^2 y alguna de las componentes.

• Cómo “visualizamos” entonces, al impulso angular? Supongamos que elegimos la componente \hat{L}_z para medir junto con \hat{L}^2 . Las otras dos componentes quedan indeterminadas. Entonces:

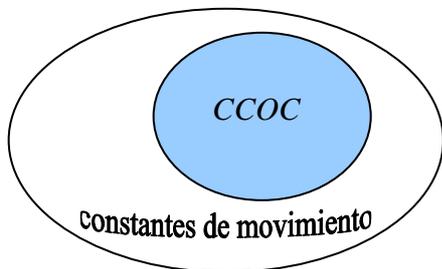


Podemos pensar al vector \vec{L} como cualquiera de las generatrices de un cono, en cuyo eje (y en cuya altura) está \vec{L}_z .

Aclaración: en algunos libros dice que el vector rota alrededor del eje. No me parece una descripción acertada porque, en ese caso, podríamos conocer, instante a instante, las componentes de \vec{L} en el plano, en este caso, (x, y) .

• Podemos inferir que los operadores \hat{L}^2 y, digamos, \hat{L}_z , van a ser útiles para resolver problemas con simetría central, ya que son constantes de movimiento (obviamente, en el caso de simetría esférica, $[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0$ pues \hat{H} conmuta con todas las componentes de \vec{L}) y, por lo tanto, comparten autofunciones

con \hat{H} . Por qué no estamos considerando *todas* las componentes de \vec{L} ? La razón es que, si bien todas son constantes de movimiento, las componentes de \vec{L} no conmutan entre sí y, por lo tanto, no comparten autofunciones (qué loco, pero sí comparten autofunciones con \hat{H} , y entonces? Esperen a la próxima clase). Entonces, para resolver un problema, del conjunto de *todas* las constantes de movimiento, se elige un subconjunto de las que conmutan *todas* entre sí:



El subconjunto de las constantes de movimiento que conmutan todas con todas se llama:
conjunto completo de observables que conmutan
o, más familiarmente, el *CCOC*.

• Como todos los observables del CCOC conmutan entre sí, comparten autofunciones. Entonces, por ejemplo, en un problema con simetría central, podemos plantear:

$$\left. \begin{array}{l} 1) \hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \\ 2) \hat{L}^2\psi(\vec{r}) = \lambda^2\psi(\vec{r}) \\ 3) \hat{L}_z\psi(\vec{r}) = \lambda_z\psi(\vec{r}) \end{array} \right\} \text{CCOC}$$

donde λ^2 y λ_z son los autovalores de \hat{L}^2 y \hat{L}_z , respectivamente (que todavía no sabemos cuánto valen). Notan la similitud con lo que hacemos en física clásica? En cuántica también las constantes de movimiento son muy importantes.

• *Autovalores de \hat{L}^2 y \hat{L}_z*

Vamos a resolver en forma conjunta las ecuaciones 2) y 3). De esa manera, vamos a tener 2/3 de la batalla ganada en cualquier problema con simetría central. Pero, para eso, averigüemos primero cuánto valen los autovalores de \hat{L}^2 y \hat{L}_z .

Notemos que:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{L}^2 \psi d^3x &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{L}_x^2 \psi d^3x + \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{L}_y^2 \psi d^3x + \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{L}_z^2 \psi d^3x = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} |\hat{L}_x \psi|^2 d^3x + \int_{-\infty}^{\infty} |\hat{L}_y \psi|^2 d^3x + \int_{-\infty}^{\infty} |\hat{L}_z \psi|^2 d^3x \geq 0 \end{aligned}$$

ya que, por ejemplo:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{L}_x^2 \psi d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{L}_x \hat{L}_x \psi d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{L}_x^+ \hat{L}_x \psi d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{L}_x \psi) (\hat{L}_x \psi)^* d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} |\hat{L}_x \psi|^2 d^3x$$

• Por conveniencia (y acordándonos de Bohr y de que \hbar tiene dimensiones de impulso angular), escribimos los autovalores:

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 \psi(\vec{r}) &= \lambda^2 \psi(\vec{r}) \equiv l(l+1)\hbar^2 \psi(\vec{r}) \quad \text{con } l \geq 0 \\ \hat{L}_z \psi(\vec{r}) &= \lambda_z \psi(\vec{r}) \equiv m\hbar \psi(\vec{r}) \end{aligned}$$

La condición $l \geq 0$ determina a l unívocamente. l y m son los números cuánticos que nos van a dar los posibles valores de \hat{L}^2 y \hat{L}_z . Al número cuántico l se lo llama *número cuántico orbital*, mientras que m es el *número cuántico magnético*. Noten, además, que l y m no tienen dimensiones, y resulta bastante evidente que no pueden ser independientes. Efectivamente, vamos a demostrar que $-l \leq m \leq l$.

• Supongamos que ψ_{lm} es autofunción de \hat{L}^2 y \hat{L}_z , con autovalores $l(l+1)\hbar^2$ y $m\hbar$, respectivamente. Para probar que $-l \leq m \leq l$ vamos a usar dos operadores auxiliares (que les van a resultar muy útiles en Teórica 2):

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y \quad \text{operador de subida}$$

y su adjunto hermítico:

$$\hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y \quad \text{operador de bajada}$$

Se llaman operadores de subida y de bajada porque, aplicados a ψ_{lm} , aumentan (disminuyen) en 1 el valor de m .

Notemos que:

$$\begin{aligned} \hat{L}_+ \hat{L}_- &= \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 + \hbar \hat{L}_z \\ \hat{L}_- \hat{L}_+ &= \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar \hat{L}_z \end{aligned} \quad (\text{probarlo})$$

Calculemos:

$$\begin{aligned} 0 &\leq \int_{-\infty}^{\infty} |\hat{L}_+ \psi_{lm}|^2 d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{L}_+ \psi_{lm})^* (\hat{L}_+ \psi_{lm}) d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} [(\hat{L}_x^* - i\hat{L}_y^*) \psi_{lm}^*] (\hat{L}_+ \psi_{lm}) d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} [(\hat{L}_x - i\hat{L}_y) \psi_{lm}^*] (\hat{L}_+ \psi_{lm}) d^3x = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{lm}^* \hat{L}_- \hat{L}_+ \psi_{lm} d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{lm}^* (\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar \hat{L}_z) \psi_{lm} d^3x = l(l+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 - m\hbar^2 \end{aligned}$$

Igualmente (demostrarlo):

$$0 \leq \int_{-\infty}^{\infty} |\hat{L}_- \psi_{lm}|^2 d^3x = l(l+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 + m\hbar^2$$

Tenemos dos desigualdades que vinculan l y m :

$$1) l(l+1) - m(m+1) \geq 0 \Rightarrow (l-m)(l+m+1) \geq 0$$

$$2) l(l+1) - m(m-1) \geq 0 \Rightarrow (l-m+1)(l+m) \geq 0$$

donde hemos agregado $+ml - ml$ a cada desigualdad.

Podemos ver que:

$$\text{De 1), si } m \leq l \Rightarrow m \geq -(l+1) \Rightarrow -(l+1) \leq m \leq l$$

$$\text{De 2), si } m \geq -l \Rightarrow m \leq (l+1) \Rightarrow -l \leq m \leq (l+1)$$

Se puede probar que con cualquier otra combinación se llega a un absurdo. Ahora bien, si $-l \leq m$, entonces también es $-(l+1) \leq m$, y si $m \leq l$, también $m \leq (l+1)$. Por lo tanto, la condición es:

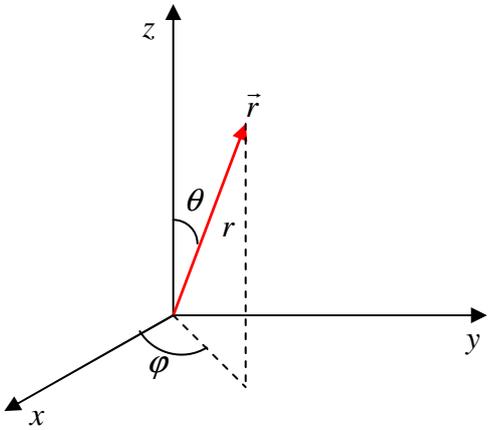
$$\boxed{-l \leq m \leq l}$$

Ya estamos en condición de encontrar las autofunciones de \hat{L}^2 y \hat{L}_z .

• **Cálculo de las autofunciones de \hat{L}^2 y \hat{L}_z .**

Como este cálculo nos va a servir fundamentalmente para problemas con simetría esférica, vamos a escribir \hat{L}^2 y \hat{L}_z en coordenadas esféricas.

$$\hat{L}^2 = (-i\hbar \vec{r} \times \nabla) \cdot (-i\hbar \vec{r} \times \nabla) = -\hbar^2 (\vec{r} \times \nabla) \cdot (\vec{r} \times \nabla)$$



Al hacer $\vec{r} \times \nabla$ eliminamos la componente radial de ∇ , por lo que vamos a escribir:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 (\vec{r} \times \nabla_{\theta\varphi}) \cdot (\vec{r} \times \nabla_{\theta\varphi})$$

donde $\nabla_{\theta\varphi}$ es la parte angular el gradiente. Esto es un producto mixto, así que:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \vec{r} \cdot [\nabla_{\theta\varphi} \times (\vec{r} \times \nabla_{\theta\varphi})]$$

y ahora tenemos un doble producto vectorial. Usamos “vaca – caballo”:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \vec{r} \cdot \left[\vec{r} (\nabla_{\theta\varphi} \cdot \nabla_{\theta\varphi}) - \nabla_{\theta\varphi} \left(\underbrace{\nabla_{\theta\varphi} \cdot \vec{r}}_0 \right) \right] \Rightarrow \boxed{\hat{L}^2 = -\hbar^2 r^2 \nabla_{\theta\varphi}^2}$$

Igualmente (se los dejo a ustedes):

$$\boxed{\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}}$$

La sencillez de la expresión de \hat{L}_z hace que se lo elija frente a \hat{L}_x o \hat{L}_y (pero se podría trabajar con uno cualquiera de los tres).

• Las autofunciones de \hat{L}^2 y \hat{L}_z deben cumplir:

$$1) \hat{L}^2 \psi(r, \theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 \psi(r, \theta, \varphi) \quad l \geq 0$$

$$2) \hat{L}_z \psi(r, \theta, \varphi) = m\hbar \psi(r, \theta, \varphi) \quad -l \leq m \leq l$$

Los operadores en esféricas:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 r^2 \nabla_{\theta\varphi}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Ni \hat{L}^2 ni \hat{L}_z dependen de la coordenada $r \Rightarrow$ es separable. Entonces:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

Entonces:

$$1) -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$2) -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) = m\hbar R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

La función $R(r)$ se simplifica en ambas ecuaciones, igual que los \hbar :

$$1) -\left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$2) -i \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_{lm}(\theta, \varphi) = mY_{lm}(\theta, \varphi)$$

En la ecuación 2) no aparece $\theta \Rightarrow$ también es separable:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)P_{lm}(\theta)f_m(\varphi)$$

Sigamos con la ecuación 2):

$$2) -i \frac{\partial}{\partial \varphi} f_m(\varphi) = mf_m(\varphi) \Rightarrow f_m(\varphi) = e^{im\varphi}$$

Como la función de onda debe ser continua (pedimos continuidad en las tres coordenadas):

$$f_m(\varphi=0) = f_m(\varphi=2\pi) \Rightarrow 1 = e^{2im\pi} \Rightarrow m \in \mathbf{Z} (> \text{ ó } < 0)$$

En 1):

$$1) -\left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] f_m(\varphi)P_{lm}(\theta) = l(l+1)f_m(\varphi)P_{lm}(\theta)$$

$$\text{Pero } \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} f_m(\varphi) = -m^2 f_m(\varphi)$$

$$1) -\left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right] P_{lm}(\theta) = l(l+1)P_{lm}(\theta)$$

Se va la parte (y la función) en φ y nos queda una ecuación para $P_{lm}(\theta)$. Hacemos un cambio de variables:

$$u = \cos\theta \quad \frac{d}{d\theta} = \frac{d}{du} \frac{du}{d\theta} = -\sin\theta \frac{d}{du}$$

$$1) \left\{ -\frac{d}{du} \left[(1-u^2) \frac{d}{du} \right] + \left[\frac{m^2}{1-u^2} - l(l+1) \right] \right\} P_{lm}(u) = 0$$

Tenemos una posible divergencia si $u^2 = 1$. Para salvarla, probamos, sin perder generalidad, una solución:

$$P_{lm}(u) = (1-u^2)^{\frac{|m|}{2}} F_{lm}(u)$$

(El exponente $\frac{|m|}{2}$ resulta de introducir la función en la ecuación y ver cuál es el exponente más

conveniente. Nos ahorramos ese paso).

Reemplazando:

$$(1-u^2) \frac{d^2}{du^2} F_{lm}(u) - 2(m+1)u \frac{d}{du} F_{lm}(u) + [l(l+1) - m(m+1)] F_{lm}(u) = 0$$

Esta ecuación no puede resolverse por el sistema de la serie de potencias. Hagamos lo único que podemos hacer: volverla a derivar. Resulta:

$$(1-u^2) \frac{d^3}{du^3} F_{lm}(u) - 2(m+2)u \frac{d^2}{du^2} F_{lm}(u) + [l(l+1) - (m+1)(m+2)] \frac{d}{du} F_{lm}(u) = 0$$

Se ve que la segunda ecuación tiene los mismos coeficientes, pero con m incrementado en 1, y el orden de las derivadas también incrementado en 1. Entonces, la ecuación derivada resulta ser la ecuación para

$$F_{l(m+1)} \text{ si } F_{l(m+1)} = \frac{d}{du} F_{lm} \Rightarrow \text{esto es una relación de recurrencia!}$$

Entonces, se puede plantear la ecuación para el primer miembro de la familia de funciones ($m=0$) y, derivando, encontrar las otras funciones:

$$F_{lm} = \frac{d^m}{du^m} F_{l0} \text{ Por supuesto, con } m > 0$$

Para $m=0$, la ecuación resulta:

$$(1-u^2) \frac{d^2}{du^2} F_{l0}(u) - 2u \frac{d}{du} F_{l0}(u) + l(l+1) F_{l0}(u) = 0$$

Esta ecuación es la ecuación de Legendre y se puede resolver por el método de la serie de potencias:

$$F_{l0} = \sum_k a_k u^k$$

Resulta la siguiente relación de recurrencia:

$$a_{k+2} = \frac{k(k+1) - l(l+1)}{(k+2)(k+1)} a_k$$

La serie se corta naturalmente para $k=l \Rightarrow$ obtenemos polinomios de grado $l \Rightarrow$ *polinomios de Legendre*.

• Las funciones en θ resultan:

$$P_{lm}(u) = (1-u^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{du^{|m|}} F_{l0} \Rightarrow \text{polinomios asociados de Legendre.}$$

con $-l \leq m \leq l$ (recordar que $u = \cos \theta$).

• Finalmente, juntando todo, las autofunciones resultan:

$$\psi_{lm}(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

con $R(r)$ cualquier función de r , y:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = e^{im\varphi} P_{lm}(\cos \theta)$$

$Y_{lm}(\theta, \varphi)$ es una de las familias de funciones importantes en física y se llaman *armónicos esféricos*. Con el factor de normalización incluido:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_{lm}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad m \geq 0$$

Si $m < 0$:

$$Y_{l-m}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{lm}^*(\theta, \varphi)$$

Estas funciones forman una base ortonormal, por lo que cualquier función sobre la esfera puede escribirse como una combinación lineal de ellas:

$$f(\theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

- Algunas propiedades:

$$Y_{lm}^*(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{l(-m)}(\theta, \varphi)$$

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) d\theta = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

- Algunas funciones (los factores “raros” son los factores de normalización):

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

$$Y_{1\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\varphi}$$

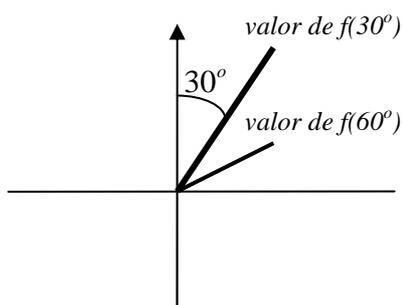
$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$$

$$Y_{2\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos\theta \sin\theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{2\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi}$$

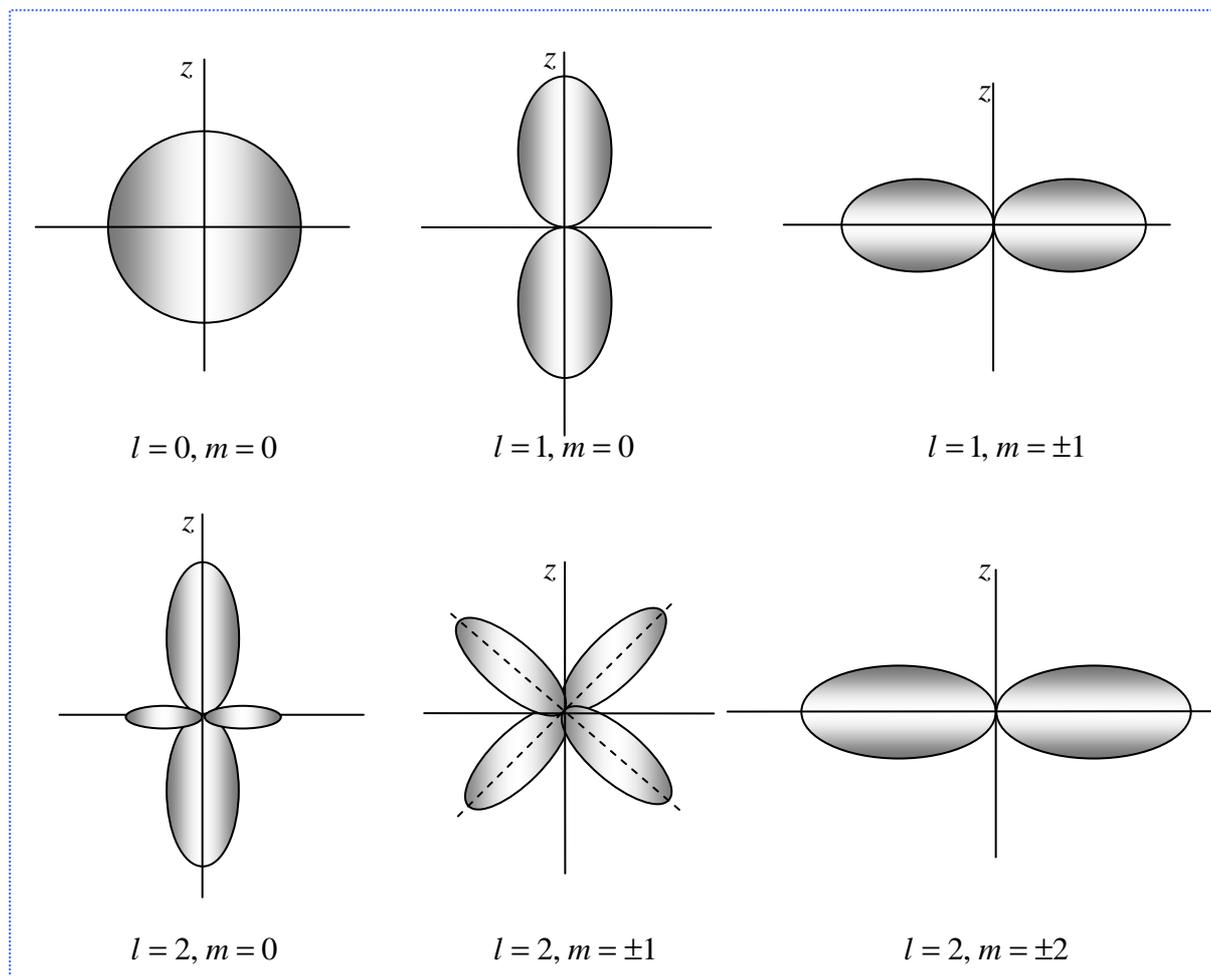
Noten que la función de φ es solo un factor de fase. Por ese motivo, la densidad de probabilidad solo depende del ángulo $\theta \Rightarrow$ son todas figuras de revolución alrededor del eje z .

- Grafiquemos las primeras densidades de probabilidad.



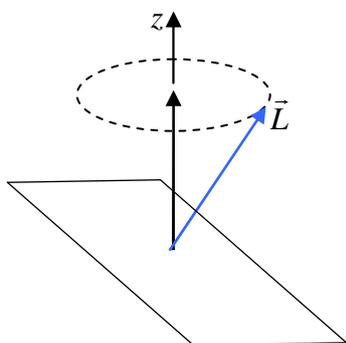
Hacemos gráficos polares: se representa para cada ángulo, el valor de la función que corresponde a ese ángulo.

- Tengan en cuenta que son todas figuras de revolución alrededor del eje z . Por ejemplo, $|Y_{00}|^2$ es una esfera, $|Y_{10}|^2$ son dos lóbulos alrededor del eje z , pero $|Y_{1\pm 1}|^2$ no son dos lóbulos rotados 90° , sino algo así como un toro cuyo círculo interior es nulo (como un almohadón apretado en el centro). Cualquier parecido con algo conocido...



- Por qué son figuras de revolución alrededor de z ?

Clásicamente, la conservación de \vec{L} de una partícula tiene como consecuencia que las posibles trayectorias de esta se encuentran contenidas en un plano perpendicular a \vec{L} .



Cuánticamente, \vec{L} no tiene una única dirección sino, como ya comentamos el vector \vec{L} se encuentra en la dirección de alguna de las generatrices de un cono, cuyo eje es el eje z , cuando consideramos \hat{L}^2 y \hat{L}_z . Entonces, podemos pensar que ahora, el lugar común donde podemos encontrar a la partícula no es un único plano, sino el plano rotado alrededor de z , lo que, finalmente nos da una figura de revolución alrededor de dicho eje.

• **Una aplicación. Moléculas diatómicas: estados rotacionales.**

Los estados rotacionales corresponden a las posibilidades de rotación de una molécula. El hamiltoniano que describe esa situación es:

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I} \text{ donde hemos supuesto, por simplicidad, que los momentos de inercia de la molécula son todos}$$

iguales. Si la molécula es diatómica, va a tener 2 grados de libertad de rotación.

Planteando la ecuación de Schrödinger:

$$\frac{\hat{L}^2}{2I}\psi = E\psi$$

las energías van a ser: $E_l = \frac{1}{2I}l(l+1)\hbar^2$

Los niveles rotacionales para una molécula diatómica poseen energías proporcionales a los números 0, 2, 6, 12, 20...El espaciado entre niveles adyacentes es:

$$\Delta E = E_l - E_{l-1} = \frac{\hbar^2 l}{I} \text{ con } I = \mu r_o^2 \text{ (} \mu \equiv \text{masa reducida, } r_o \equiv \text{distancia de equilibrio entre átomos)}$$

Al pasar de un estado rotacional a otro, la radiación resultante corresponde a $\omega \approx 2 \times 10^{12} \text{ Hz}$. Esto corresponde al IR lejano o a las microondas. Justamente, en el horno a microondas se excitan los estados rotacionales de las moléculas de H₂O u orgánicas.

Clases 25 y 26: Átomo de hidrógeno – Orbitales híbridos

El método es válido para cualquier potencial central $V(r)$, donde r puede ser la coordenada relativa o al origen. En este caso, vamos a resolver el átomo de H, que es un problema de dos cuerpos.

El primer problema es que ahora tenemos varios cuerpos, no una única partícula (ya vimos algo de eso en la clase 23). La idea es la misma: ahora, el hamiltoniano va a ser de varios cuerpos y, por lo tanto, también lo serán sus autofunciones y autovalores:

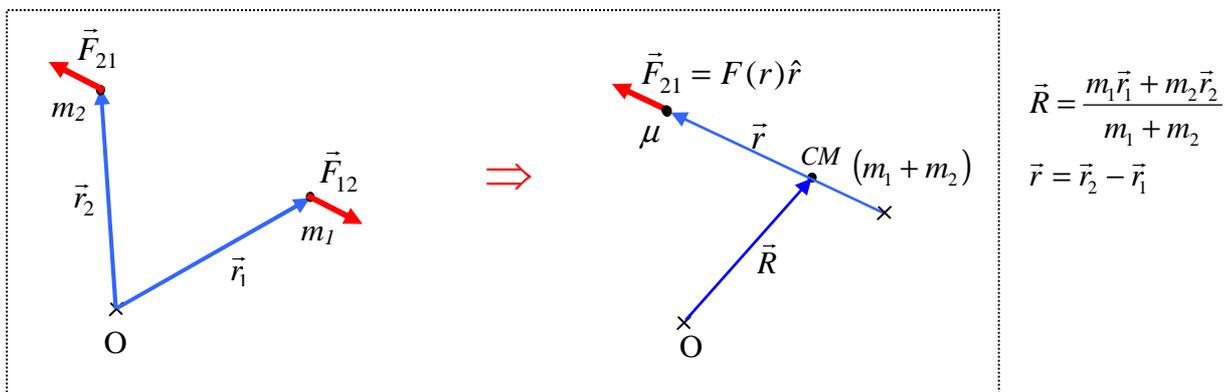
$$\hat{H}(1,2,\dots, N)\psi(1,2,\dots, N) = E(1,2,\dots, N)\psi(1,2,\dots, N)$$

$$\left[\sum_{k=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 + \hat{V}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \right] \psi(1,2,\dots, N) = E(1,2,\dots, N)\psi(1,2,\dots, N)$$

donde con $1,2,\dots,N$ estamos indicando a las partículas y sus coordenadas y estamos considerando el caso estacionario. $|\psi(1,2,\dots,N)|^2$ representa, entonces, la densidad de probabilidad para el sistema de N partículas.

- En el caso que ahora nos interesa, el átomo de H, este es un sistema de dos cuerpos y, por lo tanto podemos desacoplar las ecuaciones considerando el cambio de coordenadas al centro de masa (CM) y la

partícula de masa reducida $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$:



- El hamiltoniano resulta, entonces:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_{CM}^2}{2(m_1 + m_2)} + \frac{\hat{p}_\mu^2}{2\mu} + \hat{V}(r) \quad (1)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2(m_1 + m_2)} \nabla_{CM}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_\mu^2 + \hat{V}(r)$$

- La ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}(\vec{R}, \vec{r})\psi_T(\vec{R}, \vec{r}) = E(CM, \mu)\psi_T(\vec{R}, \vec{r})$$

Si miramos el hamiltoniano (1), vemos que los términos del CM y de la partícula de masa μ se separan, por lo que, la función de onda total se puede escribir:

$$\psi_T(\vec{R}, \vec{r}) = \psi_{CM}(\vec{R})\psi(\vec{r})$$

y la ecuación se separa en dos, una ecuación para el CM y otra para la partícula de masa μ :

$$1) \left(-\frac{\hbar^2}{2(m_1 + m_2)} \nabla_{CM}^2 \right) \psi_{CM}(\vec{R}) = E_{CM} \psi_{CM}(\vec{R})$$

$$2) \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mu}^2 + \hat{V}(r) \right) \psi(\vec{r}) = E_{\mu} \psi(\vec{r})$$

- La ecuación para el CM tiene como solución una onda plana:

$$\psi_{CM}(\vec{R}) = C e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \quad \text{con } E_{CM} = \frac{\hbar^2 k^2}{2(m_1 + m_2)} \quad (\forall k)$$

que es el equivalente cuántico de la partícula libre.

- La ecuación que tiene más interés es la ecuación para μ . Vamos a resolverla. Como es un potencial central, las coordenadas adecuadas son las esféricas. Noten que, mientras no escribamos cuánto vale $\hat{V}(r)$, el método es válido para cualquier potencial con simetría esférica:

- **Potencial con simetría esférica**

$$\hat{H} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \hat{V}(r)$$

y el laplaciano en esféricas es:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \nabla_{\theta\phi}^2$$

La parte angular del laplaciano, $\nabla_{\theta\phi}^2$:

$$\nabla_{\theta\phi}^2 = \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right]$$

está relacionada (cf, clase 24) con el operador \hat{L}^2 :

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 r^2 \nabla_{\theta\phi}^2$$

El hamiltoniano, entonces, resulta:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + \hat{V}(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \underbrace{\frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2}}_{\hat{V}_{ef}(r)} + \hat{V}(r) \equiv -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \hat{V}_{ef}(r)$$

Es totalmente análoga a la expresión clásica, donde tenemos una ecuación que depende solamente de la coordenada r , y un potencial efectivo.

- Vamos a encontrar las constantes de movimiento. Tenemos dos formas: a) hacer los conmutadores con el hamiltoniano, o b) considerar la simetría del problema.

- Vamos a considerar la simetría del problema. Para la partícula de masa μ , es un sistema con simetría esférica (el potencial solo depende de la coordenada radial) \Rightarrow no hay direcciones privilegiadas. Por lo tanto, el hamiltoniano conmuta con el operador de rotación infinitesimal que rota en cualquier dirección del espacio:

$$[\hat{H}, \hat{R}(\delta\vec{\varphi})] = \left[\hat{H}, 1 - \frac{i}{\hbar} \delta\vec{\varphi} \cdot \vec{L} \right] = -\frac{i}{\hbar} \delta\vec{\varphi} \cdot [\hat{H}, \vec{L}] = 0 \Rightarrow [\hat{H}, \vec{L}] = 0$$

Por lo tanto, todo el vector $\vec{L} = \hat{L}_x \hat{x} + \hat{L}_y \hat{y} + \hat{L}_z \hat{z}$ es constante de movimiento.

Si \vec{L} es constante de movimiento, también lo es \hat{L}^2 .

- En suma:

Constantes de movimiento: $\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$

- Podemos usar todas estas constantes de movimiento para resolver el problema? No. Como vimos en la clase anterior, de todas las constantes de movimiento, tenemos que elegir el subconjunto de las que conmutan todas entre sí (de lo contrario, no van compartir autofunciones). A ese subconjunto lo llamamos el CCOC: conjunto completo de observables que conmutan. Las componentes del impulso angular no conmutan entre sí, por lo que incorporamos al CCOC solo una de ellas. Sea \hat{L}_z .

- Entonces resulta:

CCOC: $\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z$

Notar que esto también es equivalente al caso clásico. Tengo tres grados de libertad \Rightarrow necesito tres números para describir completamente al sistema \Rightarrow tres operadores que conmutan entre sí (y cada uno va a aportar su número cuántico). En nuestro caso:

$$\left. \begin{aligned} 1) \hat{H}\psi(\vec{r}) &= E\psi(\vec{r}) \\ 2) \hat{L}^2\psi(\vec{r}) &= \hbar^2 l(l+1)\psi(\vec{r}) \\ 3) \hat{L}_z\psi(\vec{r}) &= m\hbar\psi(\vec{r}) \end{aligned} \right\} \text{esto ya lo tenemos resuelto!}$$

De 2) y 3), ya sabemos que las autofunciones van a ser:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (\text{cf. clase 24})$$

donde $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ son los armónicos esféricos y $R(r)$ es una función de la coordenada radial. En este punto, entendemos lo que hemos repetido muchas veces: *comparten un conjunto de autofunciones comunes*. De todas las autofunciones de \hat{L}^2 y \hat{L}_z (para las cuales, $R(r)$ es una función radial *cualquiera*) el hamiltoniano, y, en particular, $\hat{V}(r)$, va a determinar la función radial.

- Vamos a resolver la ecuación radial 1):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + \hat{V}(r) \right] \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + \hat{V}(r) \right] R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = ER(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + \hat{V}(r) \right] R(r) = ER(r)$$

En el último paso hemos usado que $\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi)$. Al no haber más operadores “angulares”, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ se simplifica. y queda una ecuación solo para $R(r)$. Es una ecuación unidimensional. Para que se parezca más a la ecuación de Schrödinger en una dimensión, hacemos el siguiente cambio:

$$R(r) = \frac{u(r)}{r} \rightarrow \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} \left(r \frac{u(r)}{r} \right) = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (u(r))$$

Introduciéndolo en la ecuación:

$$\Rightarrow \frac{1}{r} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} u(r) + \left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + \hat{V}(r) \right) u(r) \right] = E \frac{u(r)}{r}$$

El $\frac{1}{r}$ se simplifica y finalmente queda:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} u(r) + \left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + \hat{V}(r) \right) u(r) = E u(r)}$$

- Hasta acá esto es totalmente general para *cualquier* potencial con simetría esférica. Ahora vamos a resolver el átomo de H (o el átomo hidrogenoide, con $Z \geq 1$).

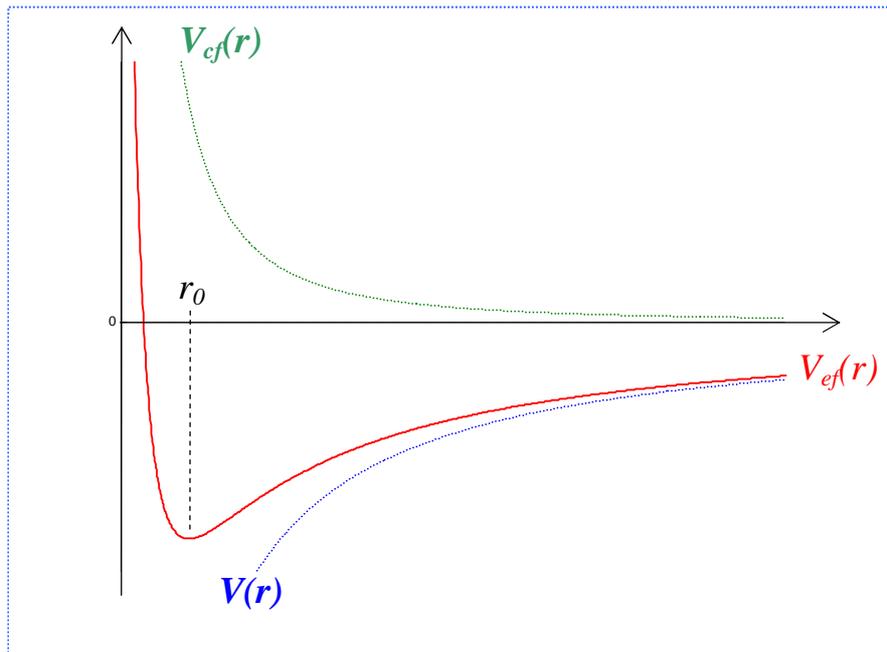
- **Potencial** $\hat{V}(r) = -\frac{Ze^2}{r}$ (en unidades gaussianas: $e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$)

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} u(r) + \left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r} \right) u(r) = E u(r)$$

- Notemos algunas características. Estamos resolviendo para la partícula de masa μ . Esta es “casi” el e^- , ya que la masa del protón es ≈ 1840 la masa del e^- . Entonces $\mu \approx \frac{1840 m_e^2}{1841 m_e}$ (y estamos

considerando para $Z = 1$). De la misma manera, se ve que el CM es “casi” la posición del núcleo. Pero, si queremos ser estrictos, vamos a seguir resolviendo para μ .

- El potencial efectivo tiene la siguiente pinta:



- $$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} u(r) + \left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r} \right) u(r) = Eu(r)$$

Ordenamos la ecuación:

$$\frac{d^2}{dr^2} u(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} u(r) + \frac{2Ze^2\mu}{\hbar^2 r} u(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2} Eu(r) = 0$$

Para resolver la ecuación y que no haya tantas constantes físicas dando vueltas, nos conviene adimensionalizar. Sabemos que Bohr algo de razón tenía, así que usamos sus resultados. Definimos:

$$\rho = \frac{r}{a_0} \quad \text{con } a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \approx 0.529177 \text{ \AA} \quad (\text{radio de la primera órbita de Bohr})$$

$$\varepsilon = \sqrt{-\frac{E}{E_0}} \quad \text{con } E_0 = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \approx 13.6 \text{ eV} \quad (|E| \text{ del estado fundamental de Bohr-potencial de ionización}).$$

El signo (-) es porque estamos resolviendo los estados ligados y, por lo tanto $E < 0$

Resulta:

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2Z}{\rho} - \varepsilon^2 \right] u(\rho) = 0$$

- El procedimiento ahora es el usual. Buscamos las soluciones asintóticas para resolver posibles divergencias y asegurar *a priori* que la función de onda se porte bien.

a) $\rho \rightarrow \infty \Rightarrow u \rightarrow 0$ pues es un estado ligado:

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \varepsilon^2 \right] u_{as}(\rho) = 0 \Rightarrow u_{as} = Ae^{-\varepsilon\rho} + Be^{\varepsilon\rho} \Rightarrow B = 0 \Rightarrow u_{as}(\rho) = Ae^{-\varepsilon\rho}$$

b) $\rho \rightarrow 0 \Rightarrow u'_{as} < \infty$ Noten que este es el límite que corresponde a $V_{cf} \gg$.

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] u'_{as}(\rho) = 0$$

Buscamos soluciones del tipo $u \approx \rho^s$. En la ecuación:

$$s(s-1)\rho^{s-2} - l(l+1)\rho^{s-2} = 0 \Rightarrow s(s-1) = l(l+1) \Rightarrow \begin{cases} s = -l \\ s = l+1 \end{cases}$$

$$\Rightarrow u'_{as} = A\rho^{-l} + B\rho^{l+1} \Rightarrow A = 0 \Rightarrow u'_{as}(\rho) = B\rho^{l+1}$$

• Con las soluciones asintóticas, hacemos:

$$u(\rho) = e^{-\varepsilon\rho} \rho^{l+1} f(\rho)$$

con lo que extrajimos algunas singularidades de la función de onda. Introducimos esta $u(\rho)$ en la ecuación y resulta una ecuación para $f(\rho)$:

$$\frac{d^2 f}{d\rho^2} + 2\left(\frac{l+1}{\rho} - \varepsilon\right) \frac{df}{d\rho} + \frac{2Z - 2\varepsilon(l+1)}{\rho} f = 0$$

Esta ecuación tiene nombre: *ecuación de Laguerre*. La resolvemos por el método de la serie de potencias.

$$f(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k$$

Metiendo esta expresión en la ecuación, pido, como siempre, que el coeficiente que acompaña a cada potencia sea nulo, ya que la ecuación se debe cumplir $\forall \rho$:

$$\sum_{k=0}^{\infty} [0] \rho^k = 0$$

Se obtiene la siguiente relación de recurrencia:

$$a_{k+1} = \frac{2\varepsilon(k+l+1) - 2Z}{(k+1)(k+2l+2)} a_k$$

• Todavía hay que cerciorarse de que esta serie converja. Para eso vamos a ver a qué límite tiende $\frac{a_{k+1}}{a_k}$

para $k \rightarrow \infty$. Si es $\frac{a_{k+1}}{a_k} < 1$, entonces converge: $\lim_{k \rightarrow \infty} \frac{a_{k+1}}{a_k} = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{2\varepsilon}{k} \rightarrow 0 \Rightarrow \text{converge}$

Sin embargo, igual estamos en problemas, porque, si bien converge, podemos ver que, para $\rho \rightarrow \infty$ se comporta igual que $e^{2\varepsilon\rho}$, ya que:

$$e^{2\varepsilon\rho} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2\varepsilon\rho)^k}{k!} \Rightarrow \frac{a_{k+1}}{a_k} \rightarrow \frac{2\varepsilon}{k}$$

O sea que ambas funciones solo difieren en una constante para $\rho \rightarrow \infty$ y nuestra $f(\rho \rightarrow \infty) \rightarrow \infty$.

Entonces, hacemos lo de siempre. De todas las soluciones que nos da la matemática, nos quedamos con aquellas que son buenas funciones de onda (esto es aplicar la condición de contorno). Las series infinitas no sirven \Rightarrow tenemos que cortar la serie y quedarnos con los polinomios.

- Podemos hacer eso? Sí, porque todavía tenemos una incógnita más: la energía. Y esta metida en la relación de recurrencia. Es decir, pido:

$$2\varepsilon \underbrace{(k+l+1)}_n - 2Z = 0$$

Agrupamos todos esos números que parecen juntos en un único número n :

$$n \equiv k+l+1 \quad \text{y se ve que } n > l$$

Entonces:

$$\varepsilon = \frac{Z}{n} \Rightarrow E_n = -\frac{Z^2 E_o}{n^2} \Rightarrow \boxed{E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{2\hbar^2 n^2}}$$

Esta es la solución de Bohr. Al número cuántico n que numera las energías se lo denomina *número cuántico principal*.

- Juntemos todos los pedazos de la función de onda radial que fuimos dejando por el camino:

$$\boxed{R_{nl}(r) = C_{nl} e^{-\varepsilon_n \frac{r}{a_o}} \left(\frac{r}{a_o}\right)^l f_{nl}(r)}$$

Los polinomios $f_{nl}(r)$ se denominan *polinomios asociados de Laguerre*.

- La función de onda completa es, entonces:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

donde cada función se normaliza por separado:

$$\int_0^\infty R_{nl}^2(r) r^2 dr = 1 \quad \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta = 1$$

- Los números cuánticos (recapitulemos):

$n \equiv$ número cuántico principal \rightarrow nos da los niveles de energía

$l \equiv$ número cuántico orbital \rightarrow nos da el autovalor de \hat{L}^2

$m \equiv$ número cuántico magnético \rightarrow nos da el autovalor de \hat{L}_z

Estos números cuánticos están relacionados:

$$n > l \quad \text{y} \quad -l \leq m \leq l$$

- Algunas funciones radiales:

$$R_{10}(r) = \left(\frac{Z}{a_o}\right)^{\frac{3}{2}} 2e^{-\frac{Zr}{a_o}} \left. \vphantom{\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{\frac{3}{2}}} \right\} \text{1er nivel}$$

$$\left. \begin{aligned} R_{20}(r) &= \left(\frac{Z}{2a_o}\right)^{\frac{3}{2}} 2 \left(1 - \frac{1}{2} \frac{Zr}{a_o}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_o}} \\ R_{21}(r) &= \left(\frac{Z}{2a_o}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{Zr}{a_o} e^{-\frac{Zr}{2a_o}} \end{aligned} \right\} \text{2do nivel}$$

$$\left. \begin{aligned} R_{30}(r) &= \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left[2 \left[1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 \right] e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \right] \\ R_{31}(r) &= \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{4\sqrt{2}}{3} \frac{Zr}{a_0} \left(1 - \frac{1}{6} \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \\ R_{32}(r) &= \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \end{aligned} \right\} \text{3er nivel}$$

• Empecemos analizando los diferentes estados. Cada conjunto (n, l, m) me da un estado diferente. Sin embargo, no todos corresponden a diferentes energías. En rigor, como la energía solo depende de n , los estados están fuertemente degenerados. Analicemos esa degeneración. Hagamos una tabla, considerando las relaciones entre los números cuánticos:

n	l	m	g
1	0	0	1
2	0	0	
	1	-1,0,1	4
3	0	0	
	1	-1,0,1	
	2	-2,-1,0,1,2	9

Calculemos la degeneración:

\Rightarrow Por cada l tengo $2l + 1$ valores de m

\Rightarrow Por cada n tengo que $0 \leq l \leq n - 1$

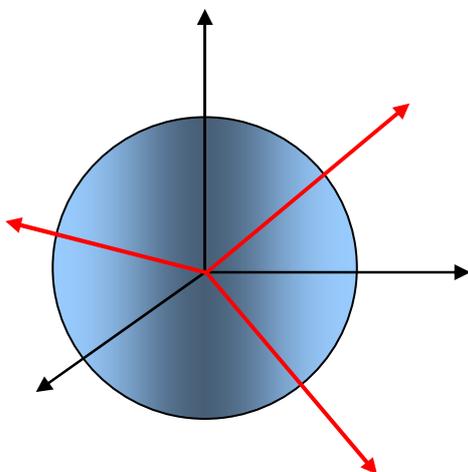
Entonces:

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

$$g = n^2$$

Aquí hay dos tipos de degeneración:

- 1) La degeneración que proviene de que hay diferentes valores de l por cada n ($l < n$) se debe al potencial coulombiano y no tiene por qué aparecer para otro tipo de potencial. Por eso se denomina *degeneración accidental*.
- 2) La otra degeneración, la que corresponde a que $-l \leq m \leq l$ va a aparecer en cada problema con simetría esférica y por eso se llama *degeneración esencial*. La razón es simple. Cambiar el número cuántico m significa cambiar $\langle \hat{L}_z \rangle$. Como $\langle \hat{L}^2 \rangle$ es siempre el mismo (el que corresponde al número cuántico l), cambiar la proyección del vector sobre el eje z implica rotar los ejes coordenados. Recordemos que la dirección que, arbitrariamente llamamos z es cualquier dirección del espacio, ya que por la simetría esférica, no hay direcciones privilegiadas. Si hay simetría esférica, rotar los ejes no puede cambiar nada. Luego, la energía no puede depender de m .



Recordemos que la dirección que, arbitrariamente llamamos z es cualquier dirección del espacio, ya que por la simetría esférica, no hay direcciones privilegiadas. Si hay simetría esférica, rotar los ejes no puede cambiar nada. Luego, la energía no puede depender de m .

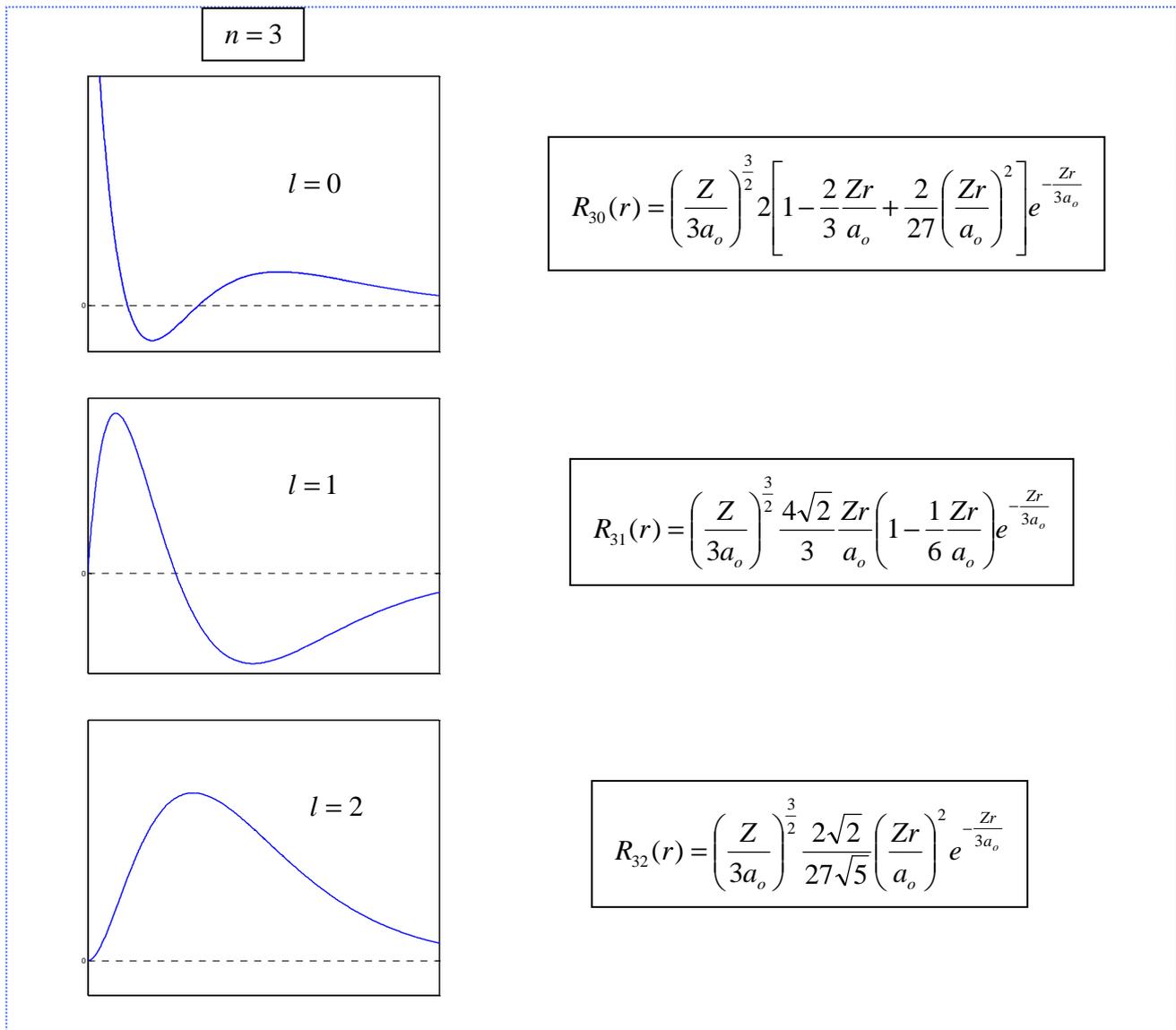
Es importante destacar que la existencia de degeneración siempre tiene que ver con alguna simetría y, equivalentemente, con alguna constante de movimiento. Así, la degeneración que viene por los valores de m se debe a la simetría esférica. Cabe preguntarse qué constante de movimiento está relacionada con la degeneración que viene por $n < l$. Esta degeneración accidental, que se debe a la forma particular del potencial coulombiano, proviene de una constante de movimiento “no tradicional”, nada evidente, llamada *vector de Runge-Lenz*:

$$\frac{\vec{L} \times \vec{p} - \vec{p} \times \vec{L}}{2\mu} + \alpha \frac{\vec{r}}{r}$$

- Analicemos ahora las funciones radiales.

Las funciones con $l \neq 0$ tienen un factor r^l que muestra el efecto de la barrera centrífuga, que “mata” a la función en el origen (cf. con el caso clásico). Por el contrario, las funciones con $l = 0$ tienen valores considerables en el origen (con $l = 0$ no hay barrera centrífuga). Veamos las primeras funciones:

$n = 1$	$l = 0$	$R_{10}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} 2e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
$n = 2$	$l = 0$	$R_{20}(r) = \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}} 2\left(1 - \frac{1}{2} \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
	$l = 1$	$R_{21}(r) = \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$



- La función de onda total en el espacio de tres dimensiones es, como ya hemos visto:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

- Para un estado cuántico particular (n, l, m) la densidad de probabilidad posee simetría rotacional alrededor del eje z (no depende del ángulo φ). Explícitamente, viene dada por:

$$\frac{dN}{NdV} = |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 = |R_{nl}(r)|^2 |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \quad (1)$$

Estas densidades de probabilidad son lo que se denominan los *orbitales* del e^- .

- Si solo nos interesa la probabilidad de encontrar al e^- a una cierta distancia del centro del átomo (es decir, la probabilidad de encontrarlo en algún lugar dentro de una capa esférica de radio r y espesor dr , basta integrar la expresión (1) sobre el ángulo sólido $d\Omega$ de 0 a 4π . Como los armónicos esféricos ya están normalizados:

$$\rho(r)dr = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \underbrace{|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \sin\theta d\theta}_{1} |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr$$

• En general, los espectroscopistas usan la siguiente notación para denominar a los orbitales:

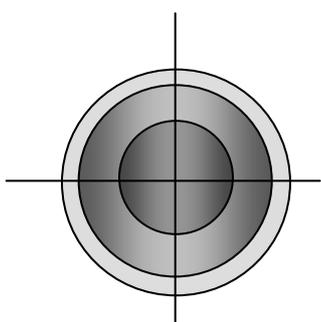
número cuántico l	0	1	2	3	4
orbital	s	p	d	f	g

Para nombrar a un orbital, se hace nl_m . Por ejemplo, el orbital del nivel $n = 2$, número cuántico $l = 1$ y $m = 0$, se escribe: $2p_0$ (en realidad, vamos a ver que el número cuántico m se incluye de otra manera).

Los orbitales tipo s ($l = 0$) no necesitan especificar a m . Por ejemplo, $1s$, $2s$, etc.

• Analicemos algunos orbitales (vamos a hacerlo para $Z = 1$ y hacemos $a_0 = 1$):

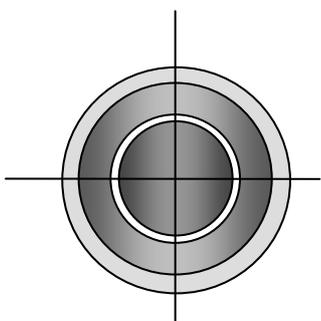
1) Para el estado fundamental:



$$\psi_{100} \propto R_{10} \approx e^{-r} \Rightarrow |\psi_{100}|^2 \approx e^{-2r} \Rightarrow \text{orbital } 1s$$

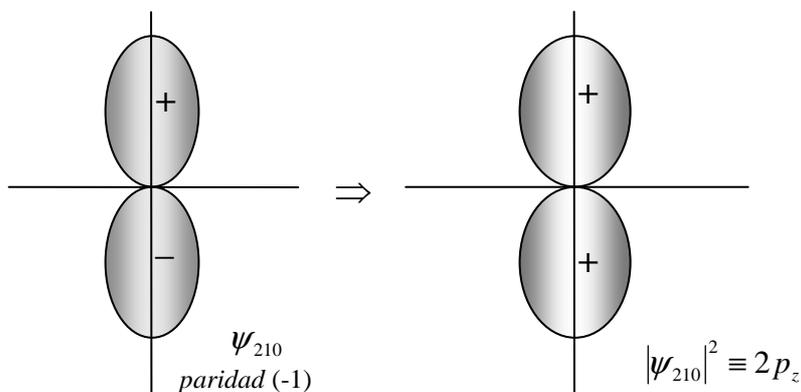
La densidad de probabilidad es isótropa, pero decrece exponencialmente con r , es decir, son capas esféricas de densidad constante.

2) Para $n = 2$:



$$\text{a) } \psi_{200} \approx R_{20}Y_{00} \approx e^{-\frac{r}{2}}\left(1 - \frac{r}{2}\right) \Rightarrow |\psi_{200}|^2 \approx e^{-r}\left(1 - \frac{r}{2}\right)^2 \Rightarrow \text{orbital } 2s$$

La densidad de probabilidad es isótropa, pero tiene un nodo en $r = 2 (a_0)$



$$\text{b) } \psi_{21m} = \psi_{21(-1,0,1)} \approx R_{21}Y_{1(-1,0,1)}$$

Veamos para los distintos valores de m :

b.1) $m = 0$:

$$\psi_{210} \approx R_{21}Y_{10} \approx e^{-\frac{r}{2}}r \cos\theta \equiv e^{-\frac{r}{2}}z \Rightarrow |\psi_{210}|^2 \approx e^{-r}z^2 \Rightarrow \text{orbital } 2p_z$$

Aquí se ve lo que comentamos antes. Como el orbital es proporcional a z (y es una figura de revolución alrededor de z) en vez de nombrarlo $2p_0$ se lo nombra como $2p_z$.

b.2) $m = \pm 1$

$$\psi_{211} \approx R_{21}Y_{11} \approx -e^{-\frac{r}{2}} r \sin \theta e^{i\varphi} \approx -e^{-\frac{r}{2}} r \sin \theta (\cos \varphi + i \sin \varphi) = -e^{-\frac{r}{2}} (x + iy)$$

$$\psi_{21-1} \approx R_{21}Y_{1-1} \approx e^{-\frac{r}{2}} r \sin \theta e^{-i\varphi} \approx e^{-\frac{r}{2}} r \sin \theta (\cos \varphi - i \sin \varphi) = e^{-\frac{r}{2}} (x - iy)$$

- Los 4 orbitales para el nivel 2 están degenerados. Pero aquí cabe una pregunta que hemos estado evitando. Si el potencial tiene simetría esférica, por qué los orbitales tienen simetría de revolución alrededor de z ? Es evidente que eso se debe a nuestra elección del CCOC, donde incluimos al operador \hat{L}_z . Y es evidente, también, que los orbitales tienen que reflejar la simetría del potencial. Y si hubiéramos elegido, por ejemplo, a \hat{L}_x ? Entonces, seguramente, hubiéramos obtenido estas mismas figuras, pero orientadas en x (recuerden que x, y, z son orientaciones arbitrarias ya que no hay direcciones privilegiadas). Y entonces?

- Para responder a ese cuestionamiento, veamos lo siguiente. Supongamos que hago una combinación lineal de funciones de onda que correspondan todas al mismo nivel de energía (es decir que estén degeneradas):

$$\phi = \sum_k a_k \psi_k \quad \text{donde } \hat{H} \psi_k = E \psi_k$$

Si aplico el \hat{H} a ϕ :

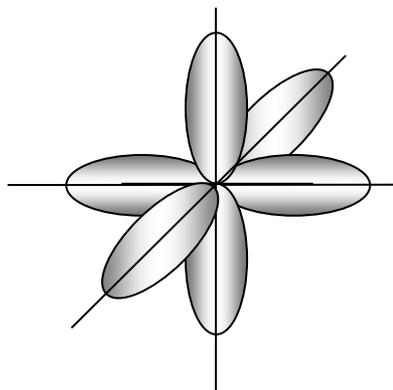
$$\hat{H} \phi = \hat{H} \sum_k a_k \psi_k = \sum_k a_k \hat{H} \psi_k = \sum_k a_k E \psi_k = E \sum_k a_k \psi_k = E \phi$$

Qué significa esto? Significa que *cualquier combinación lineal de autofunciones de \hat{H} degeneradas es también autofunción de \hat{H}* . Entonces, lo que obtuvimos para el nivel 2, al resolver con el CCOC elegido, es *una base para el subespacio de funciones que corresponden a dicho nivel de energía* (y, lo mismo, para cualquier otro nivel).

- Entonces, por ejemplo, si sumamos y restamos las autofunciones ψ_{211} y ψ_{21-1} vamos a obtener:

$$\frac{1}{2}(\psi_{211} + \psi_{21-1}) \approx \frac{1}{2} e^{-\frac{r}{2}} [-(x+iy) + (x-iy)] = e^{-\frac{r}{2}} iy \Rightarrow \left| \frac{1}{2}(\psi_{211} + \psi_{21-1}) \right|^2 = e^{-r} y^2 \Rightarrow \text{orbital } 2p_y$$

$$\frac{1}{2}(\psi_{211} - \psi_{21-1}) \approx \frac{1}{2} e^{-\frac{r}{2}} [-(x+iy) - (x-iy)] = -e^{-\frac{r}{2}} x \Rightarrow \left| \frac{1}{2}(\psi_{211} - \psi_{21-1}) \right|^2 = e^{-r} x^2 \Rightarrow \text{orbital } 2p_x$$



Los tres orbitales tienen exactamente la misma forma, solo que orientados según los ejes (arbitrarios) x, y, z . Podemos pensarlos como los tres “versores” del espacio que nos permiten obtener funciones en cualquier dirección. Entonces, todo bien: la densidad para el nivel 2 es isótropa. Lo mismo puede verificarse para cualquier otro nivel.

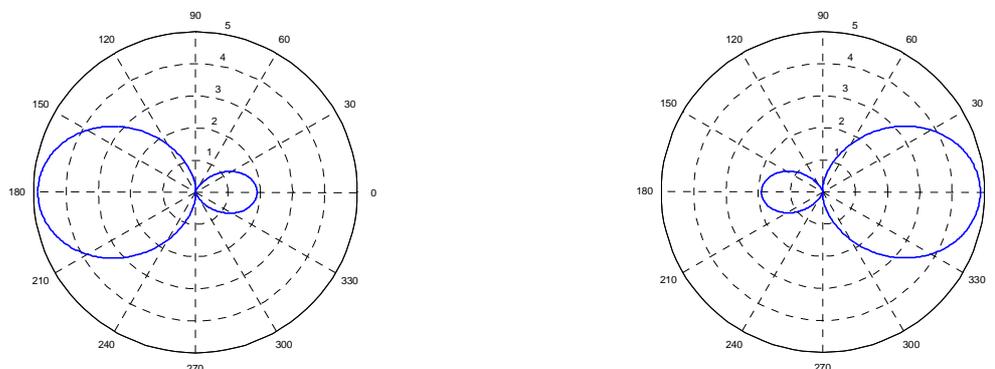
- Esta propiedad permite que uno pueda “fabricarse” orbitales de una energía determinada y con la orientación que se desee. Y esto es sumamente útil para definir los enlaces en las moléculas. Cuando se mezclan orbitales de distinto l decimos que son *orbitales híbridos*:

- **Orbitales híbridos**

Por ejemplo:

$$\psi_{200} \pm \psi_{210} \propto e^{-\frac{r}{2}} \left[1 - \frac{r}{2} (1 \mp \cos \theta) \right] = e^{-\frac{r}{2}} \left[\left(1 - \frac{r}{2} \right) \mp \frac{z}{2} \right]$$

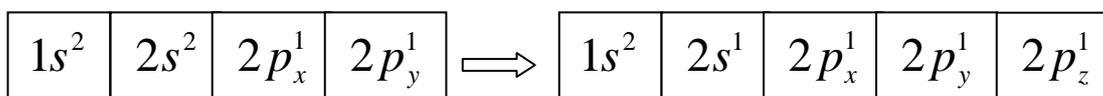
Esto es lo que se llama (la densidad) un orbital híbrido, sp , porque está formado por un orbital s y uno p . Obtenemos 2 orbitales, uno dirigido hacia $(+z)$ y el otro hacia $(-z)$. También se dice que su estado de hibridación es sp . Gráfico polar:



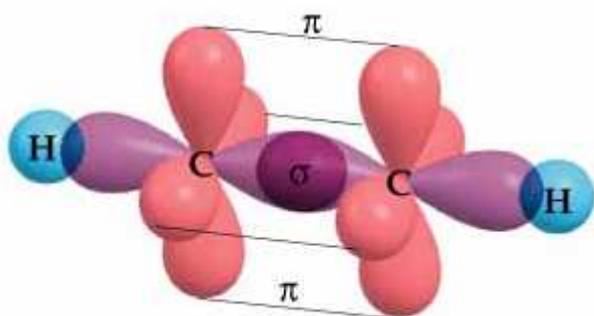
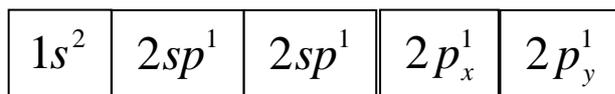
Por ejemplo, en el **acetileno (≡ etino): $\text{H-C}\equiv\text{C-H}$** , que es una molécula lineal:

El C tiene 6 e^- . Cuando el C está libre: $\begin{cases} 2e^- \text{ en el } 1s \\ 2e^- \text{ en el } 2s \\ 2e^- \text{ en el } 2p \end{cases}$

Solo los $2e^-$ en el $2p$ están desapareados. Eso significa que puede “usarlos” para enlazarse con otro átomo. En ese caso, se dice que tiene valencia 2. Sin embargo, el C usualmente se presenta como tetravalente. Esto se debe a que, cuando está unido a otro átomo, uno de los e^- en $2s$ pasa a ocupar el tercer $2p$, con lo que su estructura electrónica es $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ (el supraíndice indica el número de e^- en cada orbital) Hay 4 e^- desapareados.

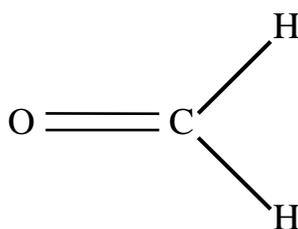


En el acetileno, para formar los enlaces, los e^- de valencia se distribuyen, 2 e^- en dos sp (uno para cada lado), y los otros dos en los restantes orbitales $2p_x$ y $2p_y$.



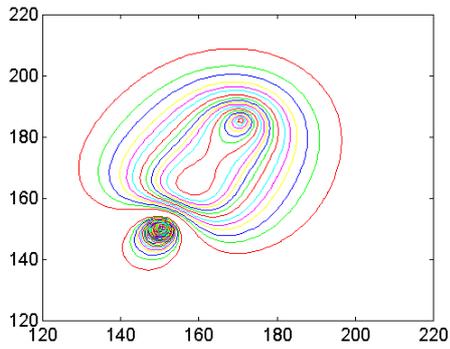
Los orbitales híbridos participan en uniones, una con el otro C, y la otra con el H (que aporta un orbital $1s$). Los e^- en los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ de ambos C forman también un tipo de enlace que se llama enlace π ($2p_x$ de C1 con $2p_x$ de C2; $2p_y$ de C1 con $2p_y$ de C2), que contribuyen a la estabilidad de la molécula.

En una molécula como el formaldehído, que forma uniones en el plano:

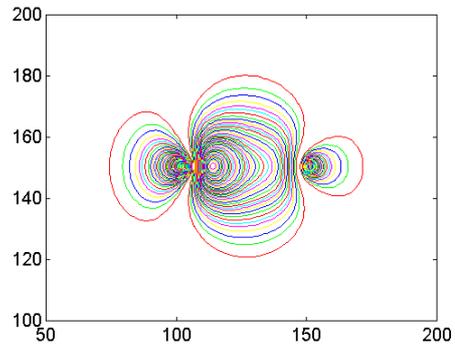


Los orbitales deben combinarse para dar uniones en el plano formando ángulos \Rightarrow se combinan el $2s$ con el $2p_x$ y el $2p_y$ (supongamos que el plano es (x,y)) \Rightarrow orbitales híbridos sp^2 . El $2p_z$ restante del C y el del O forman una unión π .

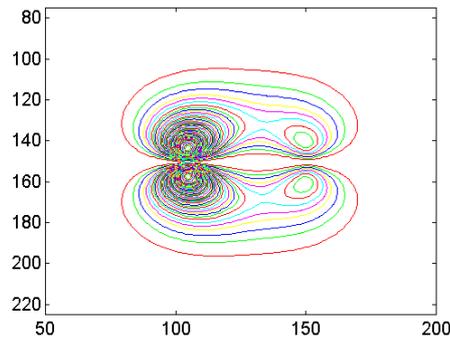
Acá vemos las uniones:



C-H

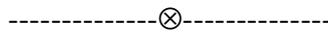


C-O



C-O (π)
(\perp al plano xy)

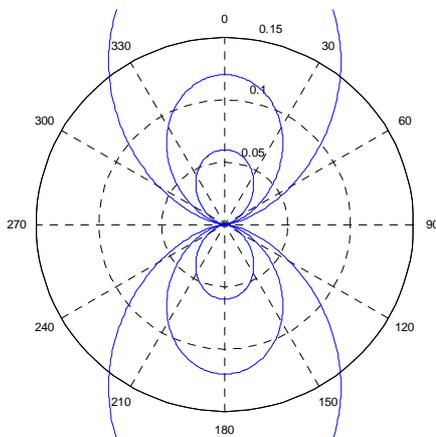
- Finalmente, en una molécula no plana, para dar enlaces en el espacio, se combinan el orbital $2s$ con los 3 orbitales $2p$. Estos se llaman orbitales híbridos sp^3 .



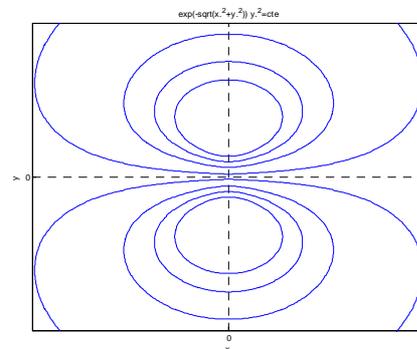
Nota: los esquemas de orbitales de esta clase son, precisamente, esquemas. En la clase anterior comentamos que hay dos formas de representarlos: gráficos polares y gráficos de equidensidad $|\psi|^2 = cte$.

Acá les muestro un orbital $2p$ en sus dos versiones:

Orbital $2p_z$ - gráfico polar



Orbital $2p_z$ - equidensidad



Nota 2 (extra - para pensar): Para resolver el problema del átomo de H, elegimos como CCOC el conjunto de operadores $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\}$, que es un subconjunto de las constantes de movimiento, es decir de aquellos operadores que conmutan con el hamiltoniano. Ahora bien, qué hubiéramos obtenido si, en vez de elegir \hat{L}_z en nuestro CCOC, hubiéramos tomado \hat{L}_z^2 ? En principio, esto es posible, ya que cumple con todas las condiciones, es decir, es constante de movimiento (redundante, ya que \hat{L}_z lo es), y conmuta con los otros operadores del CCOC (o sea, \hat{H} y \hat{L}^2). En ese caso, es fácil ver que hubiéramos obtenido directamente las autofunciones reales, es decir, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$. Cómo vemos esto? Si nos remitimos a la clase 24, en vez de plantear:

$$\hat{L}_z f(\varphi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} f(\varphi) = m\hbar f(\varphi) \Rightarrow f_m(\varphi) = e^{im\varphi}$$

hubiéramos planteado:

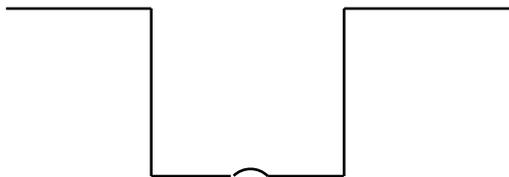
$$\hat{L}_z^2 f(\varphi) = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} f(\varphi) = m^2 \hbar^2 f(\varphi)$$

Cuál sería la solución en este caso? Se los dejo para pensar (es muy fácil!).

- Sin demostración (para guardar en un buffer de la memoria), esta propiedad de tener autofunciones reales, proviene de una simetría de \hat{H} que no hemos tenido en cuenta y es la simetría *frente a inversión temporal*. Igual que con todas las simetrías, si definimos un operador \hat{T} tal que, aplicado a una función: $\hat{T}\psi(t) = \psi(-t)$, y resulta que $[\hat{T}, \hat{H}] = 0$, la consecuencia es que: $\hat{H} = \hat{H}^*$, y, por lo tanto, sus autofunciones son reales.

Clase 27: Momentos magnéticos y Spin - Impulso angular total - Suma de impulsos angulares.

La interacción más fuerte en el átomo de hidrógeno es la interacción de Coulomb entre el núcleo y el e^- y esto también es así para átomos con cualquier número de e^- . Sin embargo, hay otros efectos que no hemos tenido en cuenta hasta ahora, por ser mucho más débiles. Uno de estos, por ejemplo, es el efecto magnético. Por ser mucho más débiles que la interacción coulombiana, se los trata como *perturbaciones*. Por ahora, eso significa que podemos agregar el efecto de la perturbación como una corrección a la energía y a los estados ya calculados, sin necesidad de volver a resolver la ecuación de Schrödinger.



Por ejemplo, este problema no puede diferir mucho del problema del pozo cuadrado. Por lo tanto:

$$E = E_0 + \Delta E$$

$$\varphi = \varphi_0 + \Delta\varphi$$

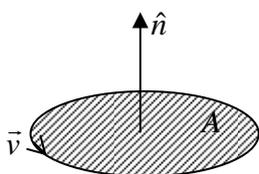
donde E_0 , φ_0 son los autovalores y autofunciones del pozo

cuadrado y ΔE , $\Delta\varphi$ son correcciones que se pueden hacer tan exactas como se quiera.

- Pero volvamos a los efectos magnéticos. De dónde provienen? Vamos a apelar a una imagen clásica (una de las poquísimas que usamos en este curso): si los e^- se mueven alrededor del núcleo, generan corrientes y estas son dipolos magnéticos (momento magnético $\vec{\mu}$). En presencia de un campo magnético, va a haber una interacción entre estos dipolos y el campo, que tiende a orientarlos paralelos al campo:

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

- Vamos a encontrar el momento magnético del e^- (con el cálculo semiclásico y en unidades gaussianas):



$$\vec{\mu} = \frac{1}{c} i\vec{A} = -\frac{1}{c} e v \vec{A} = -\frac{1}{c} e \frac{v}{2\pi r} \pi r^2 \hat{n} = -\frac{e}{2c} r v \hat{n}$$

donde v es la frecuencia y la carga del e^- es $(-e)$.

$$\text{Pero } \vec{L} = m_e r v \hat{n} \Rightarrow \boxed{\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e c} \vec{L}}$$

Esta relación entre $\vec{\mu}$ y \vec{L} se cumple incluso para casos más complicados. Sin embargo, el factor de proporcionalidad no siempre es exactamente $\frac{e}{2m_e c}$. Introducimos un factor de corrección g , llamado

factor de Landé:

$$\vec{\mu} = -g \frac{e}{2m_e c} \vec{L}$$

En el caso del movimiento orbital del e^- , $g = 1$

- $\vec{\mu}$ depende de \vec{L} y, por lo tanto, puede pensarse como un operador, con autovalores:

$$\langle \mu_z \rangle = -g \frac{e}{2m_e c} m \hbar$$

$$\langle |\vec{\mu}| \rangle = -g \frac{e}{2m_e c} \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

Para ahorrar constantes, definimos:

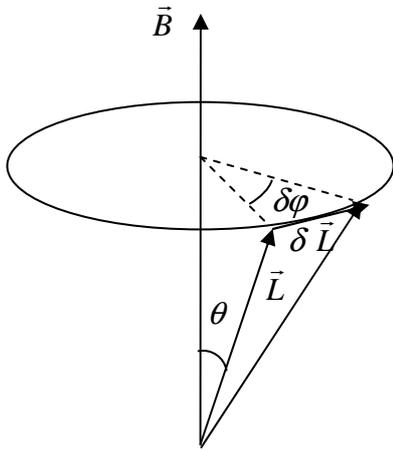
$$\mu_B = \frac{e \hbar}{2m_e c} = 0.927 \times 10^{-20} \text{ erg / gauss} \equiv \text{magnetón de Bohr}$$

con lo que $\vec{\mu} = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L}$ para el e^- .

- En presencia de un campo magnético externo, sobre el dipolo va a actuar un torque:

$$\vec{N} = \vec{\mu} \times \vec{B} = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} \times \vec{B} = \frac{d\vec{L}}{dt} \Rightarrow d\vec{L} \perp \vec{L}$$

es decir, \vec{N} actúa como un *torque centrípeto* (se acuerdan del trompo?), que no cambia el módulo sino la dirección de \vec{L} .



$$d\vec{L} = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} \times \vec{B} dt$$

El movimiento resultante es que \vec{L} precesiona alrededor de \vec{B} con una frecuencia ω_L llamada *frecuencia de Larmor*:

$$dL = g \frac{\mu_B}{\hbar} L B \sin \theta dt$$

$$d\varphi = \frac{dL}{L \sin \theta} = g \frac{\mu_B}{\hbar} B dt \Rightarrow \omega_L = \frac{d\varphi}{dt} = g \frac{\mu_B}{\hbar} B$$

Este efecto se llama *precesión de Larmor* (notar, otra vez, la analogía con el trompo).

• Experimento de Stern y Gerlach

Antes de que se desarrollara la mecánica ondulatoria, Stern y Gerlach demostraron la cuantificación de \vec{L} . La idea es simple.

- Supongamos un campo magnético $\vec{B} = B(z)\hat{z}$ no homogéneo en una dirección (que llamamos z), es decir, hay un gradiente de campo en esa dirección. Si se hace pasar un haz de dipolos (por ejemplo, un haz de átomos neutros) por ese campo, los dipolos van a experimentar una fuerza debida al gradiente del campo:

$$\vec{F} = -\nabla(U) = -\nabla(-\vec{\mu} \cdot \vec{B}) = \nabla(\vec{\mu} \cdot \vec{B}) = \underbrace{\vec{\mu} \times (\nabla \times \vec{B})}_{=0 \text{ (campo estacionario)}} + \underbrace{\vec{B} \times (\nabla \times \vec{\mu})}_{=0 \text{ (\vec{\mu}=cte)}} + \underbrace{(\vec{\mu} \cdot \nabla)\vec{B}}_{=0 \text{ (\vec{\mu}=cte)}} + \underbrace{(\vec{B} \cdot \nabla)\vec{\mu}}_{=0 \text{ (\vec{\mu}=cte)}}$$

donde hemos usado una identidad vectorial:

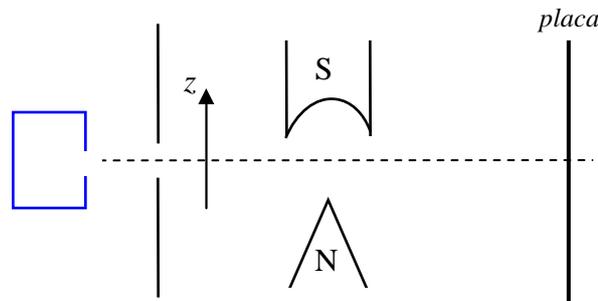
$$\nabla(\vec{A} \cdot \vec{B}) = \vec{A} \times (\nabla \times \vec{B}) + \vec{B} \times (\nabla \times \vec{A}) + (\vec{A} \cdot \nabla)\vec{B} + (\vec{B} \cdot \nabla)\vec{A}$$

Entonces:

$$\vec{F} = \mu_z \frac{\partial B}{\partial z} \hat{z}$$

La fuerza mide, en cierto modo, la orientación original del momento magnético de los átomos respecto de la dirección z (la desviación que sufran los dipolos depende solo de μ_z , ya que $\frac{\partial B}{\partial z}$ es propio del imán)

- El aparato era algo así, para tener un campo no homogéneo en z :



Stern y Gerlach usaron átomos de Ag.



Clásicamente, tendrían que observar una mancha llena en la placa porque, como los momentos magnéticos están orientados desde la posición paralela al campo hasta la antiparalela, formando un continuo de posiciones, debemos esperar una mancha continua.

Sin embargo, obtuvieron esto:



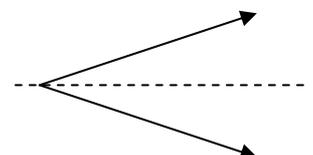
Una línea para abajo y otra para arriba. En realidad, depende del elemento; para otros, aparecen más líneas (depende de los valores de μ_z), pero siempre en forma discreta.

Por esa época, Bohr había planteado su modelo de átomo, con la hipótesis de la cuantificación de \vec{L} . Stern y Gerlach le enviaron a Bohr una foto de la placa, felicitándolo porque era la verificación experimental de su teoría.

- El problema surgió cuando repitieron el experimento con átomos de hidrógeno. De acuerdo a lo que ya vimos, el estado fundamental del e^- en el átomo de H tiene $\langle |\vec{L}| \rangle = 0$ y $\langle L_z \rangle = 0$. Por lo tanto, no debería observarse una separación del haz. Sin embargo:



Lo que correspondía a que el haz se dividiera así:



Algo estaba faltando considerar. En 1925, un estudiante de Wolfgang Pauli, Ralph Krönig (21 años) propuso la idea de que el e^- , aparte de su \vec{L} orbital, tiene un impulso angular intrínseco, que puede tener dos proyecciones en el espacio. Pauli lo desalentó, ridiculizando su teoría: “Sin duda es una idea muy inteligente, pero la naturaleza no funciona así”. Krönig, entonces, no la publicó. En 1926, un año después, Uhlenbeck y Goudsmit introdujeron la idea del impulso angular intrínseco, al que llamaron *spin*. Por su teoría, fueron merecedores del premio Nobel. Sin embargo, Uhlenbeck y Goudsmit, al enterarse de la historia de Krönig, rechazaron el premio...

- Bien, pero qué es ese impulso angular intrínseco del e^- , el *spin*? Una imagen clásica (la primera que surgió) sería pensar que corresponde a la rotación del e^- sobre su propio eje. Sin embargo, eso contradice todas nuestras ideas cuánticas, empezando por el principio de incerteza.
- En 1928, Paul Dirac desarrolló una teoría cuántica que, contrariamente a la de Schrödinger, es invariante relativista. En la ecuación relativista del e^- de Dirac, el spin aparece naturalmente, mientras que en la de Schrödinger, teoría no relativista, hay que incluirlo. Por lo tanto, hoy se sabe que el *spin es una propiedad relativista fundamental de las partículas* (no solo del e^-), tan fundamental como lo son su carga o su masa. Entonces, vamos ahora a estudiar el *spin*.

- **Spin**

El spin, entonces, es una propiedad fundamental de las partículas y, como toda propiedad fundamental, se manifiesta a través de sus interacciones.

- Es un impulso angular intrínseco (que no tiene nada que ver con “giros” de las partículas). De teoría de grupos, sabemos (no lo vamos a demostrar acá) que todos los impulsos angulares se comportan de la misma manera, porque pertenecen al mismo grupo (grupo de las rotaciones) y, por lo tanto, cumplen el mismo álgebra. Entonces si llamamos \vec{S} al operador de spin:

$$\hat{S}^2 \sigma = s(s+1)\hbar^2 \sigma$$

$$\hat{S}_z \sigma = m_s \hbar \sigma$$

donde se cumple $-s \leq m_s \leq s$ y $\Delta m_s = \pm 1$ y σ es autofunción de \hat{S}^2 y \hat{S}_z

Y hay un momento dipolar asociado:

$$\vec{\mu}_s = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} \quad \text{pero ahora, el factor de Landé para el spin es } g_s \approx 2$$

- Cumple, además, con las mismas reglas de conmutación de cualquier impulso angular:

$$[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = i\hbar \hat{S}_k \quad \text{con } (i, j, k) = (x, y, z) \text{ y todas las permutaciones cíclicas.}$$

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_i] = 0$$

- En el caso del e^- , de acuerdo al experimento de Stern y Gerlach, m_s puede tomar solo dos valores entre $(-s)$ y s . Variando m_s de a 1, se ve que, para el e^- , el número cuántico s tiene que ser:

$$s = \frac{1}{2} \text{ y } m_s = \pm \frac{1}{2}$$

Se dice, entonces que el spin del e^- es $\frac{1}{2}$, pero debe entenderse que nos estamos refiriendo al número cuántico s .

- Volvamos por un instante al átomo de H. El e^- tiene spin y por lo tanto (pensemos en el experimento de Stern y Gerlach) puede estar en un estado de spin. Como en el hamiltoniano no aparece el spin, lo podemos pensar como “separable”. El hamiltoniano no depende de los operadores de spin y, por lo tanto va a conmutar con \vec{S} y \hat{S}^2 . Luego, las constantes de movimiento van a ser, considerando el spin:

$$\hat{H}, \vec{L}, \hat{L}^2, \vec{S} \text{ y } \hat{S}^2$$

Considerando las reglas de conmutación, el nuevo CCOC va a ser:

$$\hat{H}, \hat{L}_z, \hat{L}^2, \hat{S}_z \text{ y } \hat{S}^2$$

y. es

$$\psi_{nlmsm_s} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)\sigma_{sm_s}$$

Como el spin tiene dos proyecciones posibles ($m_s = \pm \frac{1}{2}$), hay dos estados posibles de spin. La energía no depende del spin, por lo tanto, la degeneración aumenta en un factor 2, o sea:

$$\text{deg } g = 2n^2$$

- Como cualquier función de onda, las funciones de onda de spin están normalizadas. Formalmente, eso se escribe:

$$\int \sigma_i \sigma_j d\sigma_s = \delta_{ij}$$

- Pero, cómo son las autofunciones σ_{sm_s} de \hat{S}^2 y \hat{S}_z ? Supongamos que tomo un e^- (un poco de imaginación, por favor) y lo traslado en el espacio. Cuánto vale su spin? Lo mismo que antes. Por más que lo traslade, lo rote, lo lleve a la Luna, el spin del e^- *no cambia*. Esto es porque el spin, propiedad fundamental, *no depende de las coordenadas*. Por lo tanto, la función de onda de spin de lo único que nos habla es del estado de spin, o sea, si (en este caso del e^-) su proyección de spin es $m_s = \frac{1}{2}$ o $m_s = -\frac{1}{2}$ (o cualquier combinación de estos dos casos, porque podría estar en un estado mixto). El spin no vive en el espacio de coordenadas sino en un espacio propio, el espacio de spin.

- Entonces, vamos a ver que hay *distintas representaciones* de estos estados de spin. La más elemental es la siguiente, para $s = \frac{1}{2}$:

Asigno al estado $\sigma_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} \equiv \alpha$ (lo llamo α)

y al estado $\sigma_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} \equiv \beta$ (lo llamo β)

Al estado α se lo suele llamar *spin para arriba* (o *spin up*) y se lo señala con una flecha \uparrow ; mientras que al estado β se lo llama *spin para abajo* (o *spin down*) y se lo señala con una flecha \downarrow .

- Con esta representación, alcanza con saber cómo actúan los operadores de spin:

$$\hat{S}^2\alpha = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2\alpha = \frac{3}{4}\hbar^2\alpha \quad \hat{S}_z\alpha = \frac{1}{2}\hbar\alpha \quad (1)$$

$$\hat{S}^2\beta = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2\beta = \frac{3}{4}\hbar^2\beta \quad \hat{S}_z\beta = -\frac{1}{2}\hbar\beta \quad (2)$$

El problema con esta simple representación es que si tenemos una partícula con $s \neq \frac{1}{2}$, tendríamos que andar inventando nuevas letras. Por eso, pasemos a la siguiente, más útil, representación:

- La siguiente representación se basa en “*vectores*” que, en realidad, como nos dan las componentes del spin vamos a llamar *espinores* (la “e” es una concesión al idioma castellano y para que nos resulte más fácil de pronunciar). Así, de acuerdo al número de proyecciones posibles de spin, vamos a tener espinores de dos componentes, de tres, etc.

- Entonces:

$$\left. \begin{array}{l} \alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad ; \quad \gamma = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + b \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ \sqrt{a^2 + b^2} = 1 \quad (\text{normalizado}) \end{array} \right\} \text{estado mixto}$$

Como en esta representación los estados de spin son estos “*vectores*”, los operadores de spin van a ser matrices. En el caso de $s = \frac{1}{2}$, matrices de 2x2. Estas matrices tienen que cumplir las reglas de conmutación y las ecuaciones de autovalores.

Las matrices que cumplen con todas esas condiciones son las llamadas *matrices de Pauli* (estas matrices son las que aparecen naturalmente en la ecuación de Dirac para el e^-):

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

tal que:

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2}\sigma_x \quad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2}\sigma_y \quad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\sigma_z$$

$$\text{y} \quad \hat{S}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Por ejemplo:

$$\begin{aligned}
[\hat{S}_x, \hat{S}_y] &= \frac{\hbar^2}{4} [\sigma_x \sigma_y - \sigma_y \sigma_x] = \frac{\hbar^2}{4} \left[\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \right] = 2 \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} = \\
&= \frac{\hbar^2}{2} i \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = i \hbar \hat{S}_z
\end{aligned}$$

-----⊗-----

• **Impulso angular total**

Cada partícula, entonces, va a tener un impulso angular orbital \vec{L} y un impulso angular de spin \vec{S} . Se define un *impulso angular total* \vec{J} :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

que también tiene todas las propiedades de cualquier impulso angular.

$$\hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{S}_z$$

$$\langle J^2 \rangle = \hbar^2 j(j+1)$$

$$\langle J_z \rangle = m_j \hbar \quad \text{con } -j \leq m_j \leq j, \quad \Delta m_j = \pm 1$$

y las mismas reglas de conmutación.

• **Suma de impulsos angulares**

• Es evidente que el número cuántico j no va a ser independiente de los números l y s , ya que \vec{J} no es independiente de \vec{L} y \vec{S} . Queremos saber qué valores puede tomar j .

• Lo planteamos así. Dado un valor de l y de s , cuáles son los posibles valores de j ?

$$\text{Sabemos que: } \begin{cases} -l \leq m \leq l \\ -s \leq m_s \leq s \\ -j \leq m_j \leq j \end{cases}$$

y además $m_j = m + m_s$ (ya que los tres vectores tienen la misma dirección z).

Esto último nos permite determinar el máximo valor de m_j :

$$m_j^{Máx} = m^{Máx} + m_s^{Máx} = l + s$$

Este máximo valor de m_j corresponde, obviamente, a la *máxima proyección del máximo valor de j* .

Entonces:

$$\boxed{j^{Máx} = l + s}$$

• Supongamos una partícula con un valor definido de $\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z$. Los estados posibles de la partícula van a estar caracterizados por los números cuánticos l, m, s, m_s . Como estos número cuánticos determinan el estado, lo escribimos así:

$\psi_{lsmm_s} \equiv |l, s, m, m_s\rangle$ Esto es lo que se llama *notación de Dirac* (no confundir con la teoría relativista de Dirac). Acá vamos a usarla porque lo que nos interesa es la relación entre los número cuánticos.

- Si tiene bien definido \hat{L}_z y \hat{S}_z , va a tener bien definido \hat{J}_z , pero no así \hat{J}^2 , ya que puede tener diferentes valores de j .

- Los estados, introduciendo \hat{J}^2 y \hat{J}_z podemos escribirlos considerando también 4 números cuánticos: $|l, s, j, m_j\rangle$. Estos van a ser combinaciones lineales de los $|l, s, m, m_s\rangle$, ya que \vec{J} no es independiente de \vec{L} y \vec{S} .

Es decir, yo puedo pensar a los estados como $|l, s, m, m_s\rangle$ o bien como $|l, s, j, m_j\rangle$. Obviamente, los estados son los mismos \Rightarrow lo que estamos haciendo es *un cambio de base*, es decir, los $|l, s, j, m_j\rangle$ van a ser combinaciones lineales de $|l, s, m, m_s\rangle$. Ahora bien, un cambio de base tiene que respetar la dimensión de la base, es decir, si necesito dos $|l, s, m, m_s\rangle$ para formar un $|l, s, j, m_j\rangle$, con esos dos $|l, s, m, m_s\rangle$ también tiene que salir un segundo $|l, s, j, m_j\rangle$.

- Hacemos, entonces, la siguiente tabla. Pongo los valores de m_j desde su máximo valor y voy bajándolo de a 1; me fijo cómo formo ese m_j con m y m_s , y veo a qué valores de j puede corresponder. Para fijar ideas, supongamos que $s = \frac{1}{2}$. (Como l, s figuran tanto en $|l, s, m, m_s\rangle$ como en $|l, s, j, m_j\rangle$, no los pongo en los estados $| \rangle$).

	$ m, m_s\rangle$		$ j, m_j\rangle$	
m_j	m	m_s	j	
$l + \frac{1}{2}$	l	$\frac{1}{2}$	$l + \frac{1}{2}$	(1)
$l - \frac{1}{2}$	l	$-\frac{1}{2}$	$l + \frac{1}{2}$ ó $l - \frac{1}{2}$	(2)
	$l - 1$	$\frac{1}{2}$		
$l - \frac{3}{2}$	$l - 1$	$-\frac{1}{2}$	$l + \frac{1}{2}$ ó $l - \frac{1}{2}$ ó $l - \frac{3}{2}$ <small>no</small>	(3)
	$l - 2$	$\frac{1}{2}$		

- En (1) solo hay una combinación lineal posible:

$$\left| l + \frac{1}{2}, l + \frac{1}{2} \right\rangle \equiv \left| l, \frac{1}{2} \right\rangle$$

- En (2) hay dos combinaciones lineales posibles. Como $j = l + \frac{1}{2}$ tiene que estar (ya probamos que puede tomar ese valor), las dos combinaciones posibles corresponden a

$$|j, m_j\rangle = \left| l + \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2} \right\rangle \text{ y}$$

$$|j, m_j\rangle = \left| l - \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2} \right\rangle$$

- En (3), como ya probamos que $j = l + \frac{1}{2}$ y $j = l - \frac{1}{2}$ están, entonces los estados

$$\left. \begin{aligned} |j, m_j\rangle &= \left| l + \frac{1}{2}, l - \frac{3}{2} \right\rangle \\ |j, m_j\rangle &= \left| l - \frac{1}{2}, l - \frac{3}{2} \right\rangle \end{aligned} \right\} \text{ se forman con los } \left\{ \begin{aligned} |m, m_s\rangle &= \left| l - 1, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ |m, m_s\rangle &= \left| l - 2, \frac{1}{2} \right\rangle \end{aligned} \right.$$

Pero, qué pasa con $j = l - \frac{3}{2}$? Como ya probamos que $j = l + \frac{1}{2}$ y $j = l - \frac{1}{2}$ están, y, como dos estados en una base tiene que darme dos estados en la otra base, $\Rightarrow j = l - \frac{3}{2}$ **no está**.

- Si siguiéramos la tabla, veríamos que, como solo hay dos valores posibles de m_s , cada combinación lineal solo tiene dos estados \Rightarrow los únicos j que van a aparecer son $j = l + \frac{1}{2}$ y $j = \left| l - \frac{1}{2} \right|$ (las barras de módulo es porque $j \geq 0$). Entonces:

$$\boxed{\left| l - \frac{1}{2} \right| \leq j \leq l + \frac{1}{2}}$$

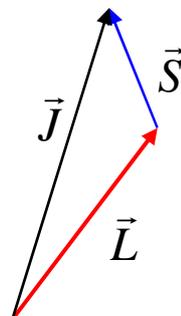
- Si hubiéramos hecho esto mismo con $s \neq \frac{1}{2}$, hubiéramos llegado a:

$$\boxed{|l - s| \leq j \leq l + s}$$

- Otra forma: desigualdad triangular.

$$|\vec{J}| = |\vec{L} + \vec{S}| \geq |\vec{L}| - |\vec{S}|$$

$$\sqrt{j(j+1)} \geq \sqrt{l(l+1)} - \sqrt{s(s+1)} \Rightarrow \begin{cases} j = l + s \\ j = l - s \end{cases}$$

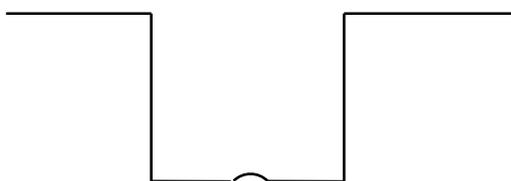


Clase 28: Teoría de perturbaciones – Acoplamiento spin-órbita – Efecto Zeeman.

La clase pasada comentamos que, al resolver el átomo de H, no tuvimos en cuenta ciertos efectos magnéticos por ser estos de magnitud mucho menor que la interacción coulombiana. Dijimos también que esos efectos pueden incluirse *a posteriori*, tratándolos como *perturbaciones* al sistema original. La mecánica cuántica dedica un extenso capítulo a desarrollar diferentes técnicas para incluir estos efectos de menor magnitud, sin necesidad de resolver una ecuación de Schrödinger que los incluya de primeros principios. Este capítulo se denomina *teoría de perturbaciones* y ustedes van a verlo, seguramente con profundidad, en Teórica 2. Aquí solo vamos a dar una breve idea, para aplicarlo a analizar dos efectos en el átomo, que son, en parte, responsables de la estructura fina de los espectros.

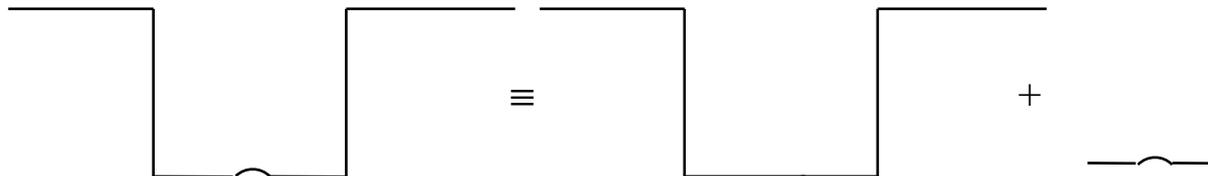
- **Breve introducción a teoría de perturbaciones.**

Como vimos la vez pasada, si uno tiene un sistema como este:



puede, razonablemente, asegurar que la solución (funciones de onda y energías) no van a diferir demasiado de los que corresponden al pozo cuadrado.

Entonces:



donde resolvemos de primeros principios el pozo cuadrado y agregamos el efecto de la perturbación como una corrección. Por lo tanto:

$$E = E_0 + \Delta E$$

$$\varphi = \varphi_0 + \Delta\varphi$$

donde E_0 , φ_0 son los autovalores y autofunciones del pozo cuadrado y ΔE , $\Delta\varphi$ son correcciones que se pueden hacer tan exactas como se quiera. Aquí solo vamos a hacer una primera aproximación.

- Supongamos un sistema en el que sabemos resolver:

$$\hat{H}_0\varphi_n = E_n^0\varphi_n$$

Pero el sistema real tiene un hamiltoniano que es:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W} \quad \text{donde } \hat{W} \ll \hat{H}_0 \text{ en orden de magnitud.}$$

El problema real:

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$$

no lo sabemos resolver en forma exacta (o no vale la pena).

- La idea es escribir ψ_n en función de las φ_n . Sabemos que las φ_n forman una base ortonormal:

$$\int_{\text{espacio}} \varphi_l^* \varphi_k d^3x = \delta_{kl}$$

Podemos desarrollar ψ_n :

$$\psi_n = \sum_k a_{nk} \varphi_k \quad \forall \psi_n$$

La idea es encontrar los coeficientes del desarrollo y la corrección a la energía. Entonces:

$$(\hat{H}_0 + \hat{W})\psi_n = (\hat{H}_0 + \hat{W}) \sum_k a_{nk} \varphi_k = E_n \sum_k a_{nk} \varphi_k$$

$$\sum_k a_{nk} \underbrace{\hat{H}_0 \varphi_k}_{E_k^0 \varphi_k} + \sum_k a_{nk} \hat{W} \varphi_k = E_n \sum_k a_{nk} \varphi_k$$

$$\Rightarrow \sum_k a_{nk} \hat{W} \varphi_k = \sum_k a_{nk} (E_n - E_k^0) \varphi_k$$

- Multiplicando por φ_l^* e integrando:

$$\sum_k a_{nk} \underbrace{\int_{\text{espacio}} \varphi_l^* \hat{W} \varphi_k d^3x}_{W_{lk}} = \sum_k a_{nk} (E_n - E_k^0) \underbrace{\int_{\text{espacio}} \varphi_l^* \varphi_k d^3x}_{\delta_{kl}}$$

Entonces:

$$\boxed{\sum_k a_{nk} \hat{W}_{lk} = (E_n - E_k^0) a_{nl}} \quad (1)$$

- Hasta aquí, esto es exacto. Ahora, vamos a aplicar una aproximación teniendo en cuenta que la perturbación (el término perturbativo) es pequeña:

$$\text{Si } \hat{W} = 0 \Rightarrow \psi_n = \varphi_n$$

Si $\hat{W} \neq 0$ pero su contribución es chica:

$$a_{nn} \neq 1 \text{ pero } \approx 1$$

$$a_{kn} \neq 0 \text{ pero } \approx 0$$

Lo que quiere decir esto, es que el término que domina la sumatoria (1) es a_{nn} . Entonces:

$$(E_n - E_l^0) a_{nl} \cong a_{nn} W_{nl}$$

Para $l = n$ se obtiene:

$$\boxed{(E_n - E_n^0) \cong W_{nn} \Rightarrow \Delta E \cong W_{nn}} \quad (2)$$

Para $l \neq n$, aproximamos $a_{nn} \cong 1$:

$$a_{nl} \cong \frac{W_{nl}}{(E_n - E_l^0)} \quad (3)$$

Reemplazando E_n de (2) en (3):

$$a_{nl} \cong \frac{W_{nl}}{(E_n^0 - E_l^0 + W_{mn})} = \frac{W_{nl}}{(E_n^0 - E_l^0)} \left[1 + \frac{W_{mn}}{(E_n^0 - E_l^0)} \right]$$

Si $W_{mn} \ll E_n^0 - E_l^0$, entonces podemos aproximar:

$$\left[1 + \frac{W_{mn}}{(E_n^0 - E_l^0)} \right] \approx \left[1 - \frac{W_{mn}}{(E_n^0 - E_l^0)} \right]$$

Y resulta:

$$a_{nl} \cong \frac{W_{nl}}{(E_n^0 - E_l^0)} \left[1 - \frac{W_{mn}}{(E_n^0 - E_l^0)} \right]$$

El término que corrige a 1 dentro del corchete, en general también se puede tirar (si es $\ll 1$), en cuyo caso, los coeficientes del desarrollo resultan:

$$a_{nl} \cong \frac{W_{nl}}{(E_n^0 - E_l^0)}$$

y la corrección a la energía, ec. (2):

$$(E_n - E_n^0) \cong W_{mn} \Rightarrow \Delta E \cong W_{mn}$$

- Qué pasa sin hay degeneración, es decir, las φ_n son degeneradas? En ese caso, no es lícito pensar que $a_{nk} \ll 1$ para $n \neq k$.

Por ejemplo, habíamos encontrado:

$$a_{nl} \cong \frac{W_{nl}}{(E_n - E_l^0)} = \frac{W_{nl}}{(E_n^0 - E_l^0 + W_{mn})} = \frac{W_{nl}}{W_{mn}} \approx 1 \quad \text{sii} \quad E_n^0 = E_l^0$$

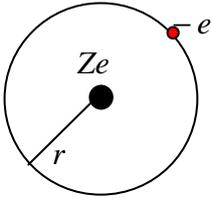
\Rightarrow hay que modificar un poco las cosas. Vamos a ver solo un caso particular (el acoplamiento spin-órbita), que es el que nos interesa. Todo el proceso se simplifica si uno conoce las ψ_n a priori, con algún argumento físico, como ser, que son una combinación lineal de funciones degeneradas del problema original, es decir, de \hat{H}_0 , siempre y cuando no se mezclen al aplicar la perturbación (es decir, si uno encuentra la nueva autofunción y esta mezcla φ_n de distintas energías).

-----⊗-----

- **Acoplamiento spin-órbita**

En física, se llama acoplamiento entre dos magnitudes cuando el término de interacción depende del producto escalar entre ellos. El acoplamiento spin-órbita es uno de los responsables de la estructura fina de los espectros atómicos, y es, fundamentalmente, una interacción entre el momento magnético del e^- en su sistema de referencia propio, con el campo magnético que “ve” el e^- desde ese mismo sistema de referencia. En rigor, es un efecto relativista, por lo que en realidad, debería tratarse dentro de la teoría relativista de Dirac. Como no podemos hacerlo de esa manera, vamos a hacer un cálculo semiclásico para encontrar cómo es la interacción, y luego lo vamos a resolver cuánticamente. Consideremos al e^-

moviéndose alrededor del núcleo con una cierta velocidad \vec{v} (una imagen “a lo Bohr”). Desde su sistema de referencia, el e^- “ve” al núcleo moverse con $-\vec{v}$. El núcleo cargado genera una densidad de corriente:



$$\vec{j} = -\frac{1}{c} Ze\vec{v}$$

De acuerdo a la ley de Ampère, esta densidad de corriente genera un campo magnético:

$$\vec{B} = \frac{\vec{j} \times \vec{r}}{r^3} = -\frac{Ze}{c} \frac{\vec{v} \times \vec{r}}{r^3} = \frac{Ze}{m_e c} \frac{\vec{L}}{r^3}$$

donde \vec{L} es el impulso angular del e^- . Notemos que el campo magnético que ve el e^- desde su sistema de referencia es el generado por su propio movimiento orbital.

Nota: hemos resuelto el problema del átomo de H con la masa reducida μ . Para evitar confusiones con el momento dipolar, reemplazamos μ por m_e para indicar la masa reducida (que, ya sabemos, es “casi” la masa del e^-).

El e^- , desde el sistema de referencia propio, tiene un momento magnético debido solo a su spin:

$$\vec{\mu}_s = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} = -g_s \frac{e}{2m_e c} \vec{S}$$

Este momento magnético interactúa con el campo magnético generado por su impulso angular orbital:

$$W_1 = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}$$

$$W_1 = g_s \frac{e}{2m_e c} \vec{S} \cdot \frac{Ze}{m_e c} \frac{\vec{L}}{r^3} = \frac{g_s Ze^2}{2c^2 m_e^2} \frac{\vec{S} \cdot \vec{L}}{r^3}$$

Aquí tenemos que introducir un factor de corrección $\frac{1}{2}$ (que proviene del hecho que el sistema de referencia del e^- es un sistema rotante) y consideremos, además, que $g_s \cong 2$:

$$W_1 = -\frac{1}{2} \vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = \frac{Ze^2}{2c^2 m_e^2} \frac{\vec{S} \cdot \vec{L}}{r^3}$$

• Estimemos el orden de magnitud de este término del hamiltoniano, comparado con la interacción de Coulomb. En orden de magnitud:

$$r \approx a_o = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \text{ (radio de Bohr)} \quad H_0 \approx \frac{Ze^2}{a_o} \quad L \approx \hbar \quad S \approx \hbar$$

$$\frac{W_1}{H_0} \approx \frac{Ze^2}{m_e^2 c^2} \frac{\hbar^2}{a_o^3} \frac{a_o}{Ze^2} = \frac{\hbar^2}{m_e^2 c^2} \frac{m_e^2 e^4}{\hbar^4} = \frac{e^4}{\hbar^2 c^2} = \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 = \alpha^2 = \left(\frac{1}{137} \right)^2$$

donde α , recordarán, es la constante de estructura fina. Es decir, que este término de acoplamiento spin-órbita es 4 órdenes de magnitud más chico que el término de Coulomb. Esto nos habilita para tratarlo como una perturbación.

- Corrección a la energía del átomo de H debida al acoplamiento spin-órbita.

Hemos resuelto el átomo hidrogenoide, con el hamiltoniano \hat{H}_0 y encontramos las autofunciones

$$\psi_{nlsmm_s} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)\sigma_{sm_s}, \text{ con energías } E_n^0.$$

Tenemos un término perturbativo:

$$\hat{W}_1 = \frac{Ze^2}{2c^2 m_e^2} \frac{\vec{S} \cdot \vec{L}}{r^3}$$

y queremos encontrar cómo se modifican los niveles de energía del átomo al tener en cuenta esta interacción. Ahora, el hamiltoniano contiene este término que depende de $\vec{S} \cdot \vec{L}$. Lo escribimos de una forma más conveniente. Para ello, vamos a usar al impulso angular total:

$$\hat{J}^2 = (\vec{L} + \vec{S}) \cdot (\vec{L} + \vec{S}) = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + \vec{S} \cdot \vec{L} + \vec{L} \cdot \vec{S} = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\vec{S} \cdot \vec{L}$$

ya que $[\vec{L}, \vec{S}] = 0 \Rightarrow$ pues actúan sobre diferentes espacios.

Entonces:

$$\vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2}(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2)$$

(Esta forma de escribir un acoplamiento es lo que generalmente se usa, porque nos evita que aparezcan productos de componentes de los impulsos angulares que no conmutan entre sí).

- Según vimos, la corrección a la energía es:

$$\Delta E = \langle \hat{H} - \hat{H}_0 \rangle = \langle \hat{W} \rangle$$

$$\Rightarrow (E_n - E_n^0) \cong W_m$$

donde W_m se calcula con las autofunciones de \hat{H}_0 . Sin embargo, en este caso, podemos avanzar un paso más encontrando el CCOC que corresponde a este término perturbativo. De esa manera, sin encontrar explícitamente las nuevas funciones de onda, podemos saber de qué operadores son autofunciones y, por lo tanto, de qué número cuánticos dependen.

- Dejo como ejercicio demostrar:

$$[\vec{S} \cdot \vec{L}, \hat{L}^2] = 0 \quad [\hat{J}^2, \hat{L}^2] = 0$$

$$[\vec{S} \cdot \vec{L}, \hat{S}^2] = 0 \quad [\hat{J}^2, \hat{S}^2] = 0$$

$$[\vec{S} \cdot \vec{L}, \hat{L}_z] \neq 0 \quad [\hat{J}_z, \hat{L}^2] = 0$$

$$[\vec{S} \cdot \vec{L}, \hat{S}_z] \neq 0 \quad [\hat{J}_z, \hat{S}^2] = 0$$

$$[\vec{S} \cdot \vec{L}, \hat{J}^2] = 0$$

$$[\vec{S} \cdot \vec{L}, \hat{J}_z] = 0$$

Con esto, el nuevo CCOC es $\hat{J}^2, \hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{J}_z$ (perdimos a \hat{L}_z, \hat{S}_z , pero ganamos a \hat{J}^2, \hat{J}_z)

Por lo tanto, las autofunciones son φ_{nlsjm_j} . No sabemos cómo son (solo sabemos que son combinaciones lineales de las ψ_{nlsmm_s} degeneradas), pero sabemos de quiénes son autofunciones. Notemos, además que son combinaciones lineales de autofunciones ψ_{nlsmm_s} . Entonces:

$$\begin{aligned}\Delta E_n \cong W_{lm} &= \frac{Ze^2}{4c^2 m_e^2} \int_{\text{espacio}} \varphi_{nlsjm_j}^* \frac{(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2)}{r^3} \varphi_{nlsjm_j} d^3 x d\sigma = \\ &= \frac{Ze^2 \hbar^2}{4c^2 m_e^2} [(j(j+1) - l(l+1) - s(s+1))] \int_{\text{espacio}} \varphi_{nlsjm_j}^* \frac{1}{r^3} \varphi_{nlsjm_j} d^3 x\end{aligned}$$

(noten que el $d\sigma$ indica que también estamos integrando sobre las funciones de spin, en el espacio de spin).

Entonces:

$$\Delta E_n \cong W_{lm} = \frac{Ze^2 \hbar^2}{4c^2 m_e^2} [(j(j+1) - l(l+1) - s(s+1))] \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$$

El valor medio $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$ lo calculamos con la parte radial de ψ_{nlsmm_s} , $R_{nl}(r)$. Resulta:

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \int_0^\infty R_{nl}(r) \frac{1}{r^3} R_{nl}(r) r^2 dr = \begin{cases} 0 & l=0 \\ \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l \left(l + \frac{1}{2}\right) (l+1)} & l \neq 0 \end{cases}$$

• Entonces, la corrección a la energía para el nivel n es:

$$\Delta E_n = \frac{Z^4 e^2 \hbar^2}{4c^2 m_e^2 a_0^3} \frac{[(j(j+1) - l(l+1) - s(s+1))]}{n^2 l \left(l + \frac{1}{2}\right) (l+1)} \quad (l \neq 0)$$

Teniendo en cuenta que $s = \frac{1}{2}$ y $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$:

$$\Delta E_n = \frac{Z^4 e^8 m_e}{4c^2 \hbar^4} \frac{\left[(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}) \right]}{n^2 l \left(l + \frac{1}{2}\right) (l+1)} \quad \text{si } l \neq 0$$

En función de $|E_n^0| = \frac{m_e Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2}$ y $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$:

$$\Delta E_n = \begin{cases} 0 & \text{si } l=0 \\ \frac{|E_n^0| \alpha^2 Z^2}{2n} \frac{\left[(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}) \right]}{l \left(l + \frac{1}{2}\right) (l+1)} & \text{si } l \neq 0 \end{cases}$$

• La corrección a la energía depende de j ; para un valor de l , hay solo dos valores posibles de j :

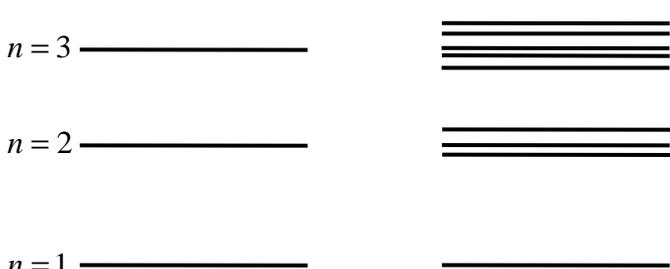
$$j_+ = l + \frac{1}{2} \quad \text{y} \quad j_- = l - \frac{1}{2} \quad \text{por ejemplo, para } l=1, \quad j = \frac{1}{2}; \frac{3}{2}$$

⇒ hay dos correcciones para cada valor de l (salvo para $l=0$). Desaparece, en parte, la degeneración. Cada nivel se desdobra en varios: el nivel original (para $l=0$) y otros dos para los dos valores de j que corresponde a cada l , y la energía ahora depende de n, l :

$$\Delta E_{nl} = \begin{cases} -\frac{Z^2 |E_n^0| \alpha^2}{2nl \left(l + \frac{1}{2}\right)} & j = l - \frac{1}{2} \\ \frac{Z^2 |E_n^0| \alpha^2}{2n(l+1) \left(l + \frac{1}{2}\right)} & j = l + \frac{1}{2} \\ 0 & l = 0 \end{cases}$$

Los estados, ahora se denotan nl_j . Por ejemplo, $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$

El nivel del estado fundamental no cambia, ya que el único estado es $1s$. Para el nivel $n=2$:

$$\Delta E_{2l} = \begin{cases} -\frac{2}{3} \frac{Z^2 |E_2^0| \alpha^2}{4} & j = \frac{1}{2} \\ \frac{1}{3} \frac{Z^2 |E_2^0| \alpha^2}{4} & j = \frac{3}{2} \end{cases}$$


y $\Delta E_{20} = 0$

- Observen que las correcciones a la energía son proporcionales a $\alpha^2 Z^2 |E_n^0|$, como ya habíamos determinado, lo que muestra que las correcciones son pequeñas frente a las energías. Sin embargo, a medida que aumenta Z , se van haciendo más importantes. De hecho, para átomos pesados, esta corrección no se puede despreciar.

-----⊗-----

• Efecto Zeeman

El efecto Zeeman fue descubierto en 1896, por Pieter Zeeman, que observó que, colocando un átomo en presencia de un campo magnético, las líneas espectrales se desdoblaban. Es decir (aunque en ese momento no se podía explicar) la interacción con el campo magnético rompe la degeneración de los niveles de energía. Vamos a ver cómo cambian los niveles de energía en el caso del átomo hidrogenoide. Tengamos en cuenta que la presencia del campo rompe la simetría esférica del átomo, ya que ahora hay una dirección privilegiada, que es la dirección del campo. Llamemos z a esa dirección.

- El campo interactúa con los dipolos magnéticos debidos al impulso angular orbital y de spin del e^- , por lo que hay un acoplamiento directo entre el campo y los dipolos. El potencial de interacción es:

$$\hat{W}_2 = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

$$\text{donde } \vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = -g_L \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} - g_S \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad \text{con } g_L \approx 1 \text{ y } g_S \approx 2$$

El efecto del campo magnético sobre los niveles depende, en principio, de la intensidad del campo, ya que:

- Si el campo es débil ($|\vec{B}| < 10^4 \text{ gauss}$, que es el orden de magnitud del campo magnético del átomo), el efecto del campo compite con el acoplamiento spin-órbita y, en ese caso, ambos efectos no se pueden considerar por separado. Por lo tanto, la corrección a la energía debemos hacerla teniendo en cuenta las funciones φ_{nlsjm_j} . Como el efecto del campo es débil, $\vec{\mu}$ va a preceder más rápidamente alrededor de \vec{J} (precesión de Larmor) que del campo magnético, y entonces, vamos a hacer la siguiente aproximación. Proyectemos el momento dipolar en la dirección de \vec{J} (solo vamos a tener en cuenta esta componente del momento dipolar total):

$$\hat{\mu}_J = \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{J}}{|\vec{J}|} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \frac{(\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot (\vec{L} + \vec{S})}{|\vec{J}|} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \frac{\hat{L}^2 + 2\hat{S}^2 + 3\vec{L} \cdot \vec{S}}{|\vec{J}|}$$

y consideremos la componente de $\hat{\mu}_J$ en la dirección del campo (z):

$$\hat{\mu}_z = \hat{\mu}_J \frac{\vec{J} \cdot \vec{B}}{|\vec{J}|B} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \frac{(\hat{L}^2 + 2\hat{S}^2 + 3\vec{L} \cdot \vec{S})\hat{J}_z}{|\vec{J}|^2}$$

Como hicimos antes, escribamos:

$$\vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2}(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2)$$

con lo que,

$$\hat{\mu}_z = \mu_J \frac{\vec{J} \cdot \vec{B}}{|\vec{J}|B} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \frac{(\hat{L}^2 + 2\hat{S}^2 + \frac{3}{2}(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2))\hat{J}_z}{|\vec{J}|^2} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \left(\frac{3}{2}\hat{J}^2 - \frac{1}{2}\hat{L}^2 + \frac{1}{2}\hat{S}^2 \right) \frac{\hat{J}_z}{|\vec{J}|^2}$$

Por lo tanto, la energía potencial de interacción, podemos calcularla como:

$$\hat{W}_2 = -\hat{\mu}_z B = \frac{\mu_B B}{\hbar} \left(\frac{3\hat{J}^2 - \hat{L}^2 + \hat{S}^2}{2} \right) \frac{\hat{J}_z}{|\vec{J}|^2}$$

La corrección a la energía va a ser, entonces:

$$\Delta E_n = \frac{\mu_B B}{\hbar} \int_{\text{esp}} \varphi_{nlsjm_j}^* \left[\left(\frac{3\hat{J}^2 - \hat{L}^2 + \hat{S}^2}{2} \right) \frac{\hat{J}_z}{|\vec{J}|^2} \right] \varphi_{nlsjm_j} d^3x d\sigma$$

$$\Delta E_n = \frac{\mu_B B \hbar^2}{\hbar} \left[\frac{3j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)\hbar^2} \right] m_j \hbar$$

$$\Delta E_n = \mu_B B \left[\frac{3j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} \right] m_j$$

Si escribimos $\vec{\mu} = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J}$, o sea, el momento magnético asociado al impulso angular total (en vez de separarlo en \vec{L} y \vec{S}), g es entonces el factor de Landé asociado a ese momento magnético:

$$\Delta E = \langle -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \rangle = g \frac{\mu_B}{\hbar} \langle J_z \rangle B = g \mu_B B m_j$$

$$\Delta E = g \mu_B B m_j$$

Comparando con el resultado anterior, el factor de Landé resulta:

$$g = \frac{3j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}$$

Se ve que la degeneración se rompe aún más que en el caso del acoplamiento spin-órbita, ya que cada nivel de los que calculamos en ese caso se desdobra en $(2j+1)$ niveles, y la separación entre ellos depende del factor de Landé.

- Por ejemplo, para el estado $2s_{1/2}$:

$$m_j = \pm \frac{1}{2} \Rightarrow \text{el nivel se desdobra en dos.}$$

El factor de Landé es

$$g = \frac{\frac{3}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) + \frac{3}{4}}{2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)} = 2$$

- Para el estado $2p_{1/2}$:

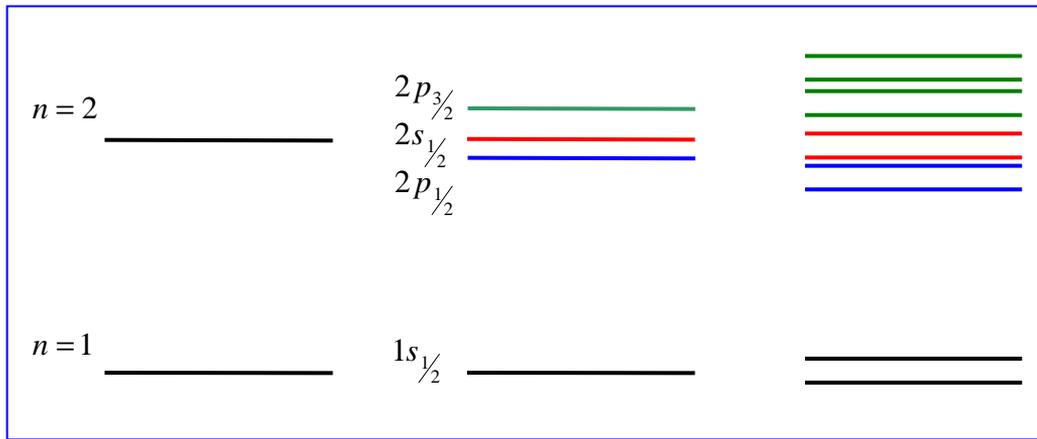
$$m_j = \pm \frac{1}{2} \Rightarrow \text{el nivel se desdobra en 2.}$$

$$g = \frac{\frac{3}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) - 1(1+1) + \frac{3}{4}}{2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)} = \frac{2}{3}$$

- Para el estado $2p_{3/2}$

$$-\frac{3}{2} \leq m_j \leq \frac{3}{2} \Rightarrow \text{el nivel se desdobra en 4}$$

$$g = \frac{3 \frac{3}{2} \left(\frac{3}{2} + 1 \right) - 1(1+1) + \frac{3}{4}}{2 \frac{3}{2} \left(\frac{3}{2} + 1 \right)} = \frac{4}{3}$$



- Si el campo es intenso ($|\vec{B}| > 10^4 \text{ gauss}$), este efecto es mayor que el acoplamiento spin-órbita y, por lo tanto, se puede despreciar este acoplamiento frente al efecto del acoplamiento directo con el campo. Este efecto se denomina *efecto Paschen-Bach o Zeeman anómalo*:

$$\hat{W}_2 = -\left(-g_L \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} - g_S \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S}\right) \cdot \vec{B} = \frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} = \frac{\mu_B}{\hbar} (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) B$$

Para calcular cómo se modifican los niveles de energía, notemos que, en este caso, el CCOC no se modifica respecto del CCOC del problema original (\hat{L}_z y \hat{S}_z forman parte del CCOC original). Por lo tanto, las autofunciones son las mismas que las de \hat{H}_0 :

$$\Delta E = \frac{\mu_B B}{\hbar} \int_{esp} \varphi_{nlmsm_s}^* (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) \varphi_{nlmsm_s} d^3x d\sigma = \frac{\mu_B B}{\hbar} (m + 2m_s) \hbar$$

$$\boxed{\Delta E_n = \mu_B B (m + 2m_s)}$$

En este caso, se rompe la degeneración esencial que teníamos debido a la simetría esférica del potencial coulombiano y la energía ahora también depende de la dirección del campo.

-----⊗-----

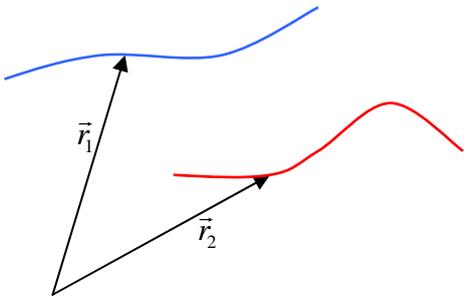
- Estos términos son, en parte, responsables de la estructura fina del espectro. Pero no son los únicos y hay muchos términos en el hamiltoniano molecular, que dan origen, además, a distintas espectroscopías. Afortunadamente, la mayoría corresponde a rangos diferentes de energía y, por lo tanto, se pueden excitar en forma separada. Les dejo, para el asombro, el hamiltoniano molecular “casi” completo:

$$\begin{aligned}
H = & -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 & + V_o & + V_{cryst} + \\
& \text{Energía} & \text{Pot. e}^- \text{ en} & \text{Pot. e}^- \text{ en el} \\
& \text{cinética e}^- & \text{el campo} & \text{campo de cargas} \\
& & \text{del núcleo} & \text{fuera del átomo} \\
& + \frac{e\hbar}{2m^2c^2}\vec{S} \cdot \left[\vec{E} \times \left(\vec{p} + \frac{e}{c}\vec{A}_o \right) \right] + \gamma_e\hbar\vec{B}_o \cdot \vec{S} + \\
& \text{Acoplamiento} & \text{Zeeman electrónico} \\
& \text{spin-órbita e}^- & \\
& + \frac{e}{2mc}(\vec{p} \cdot \vec{A}_o + \vec{A}_o \cdot \vec{p}) + \frac{e^2}{2mc^2}A_o^2 + \\
& \text{Acoplamiento del campo magnético} \\
& \text{con el impulso angular orbital e}^- \\
& + \frac{e}{2mc}(\vec{\pi} \cdot \vec{A}_n + \vec{A}_n \cdot \vec{\pi}) + \frac{\gamma_e\gamma_n\hbar^2}{r^3} \left[\frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^2} - \vec{I} \cdot \vec{S} \right] + \\
& \text{Acoplamiento del momento nuclear} & \text{Acoplamiento del momento nuclear} \\
& \text{con el impulso angular orbital e}^- & \text{con el spin e}^- \text{ (estados } no\ s) \\
& + \frac{8\pi}{3}\gamma_e\gamma_n\hbar^2\vec{I} \cdot \vec{S}\delta(\vec{r}) & - \gamma_n\hbar\vec{B}_o \cdot \vec{I} & + H_Q \\
& \text{Acoplamiento del momento nuclear} & \text{Zeeman nuclear} & \text{Acoplamiento del Q nuclear con el} \\
& \text{con el spin e}^- \text{ (estados } s) & & \text{gradiente de campo eléctrico}
\end{aligned}$$

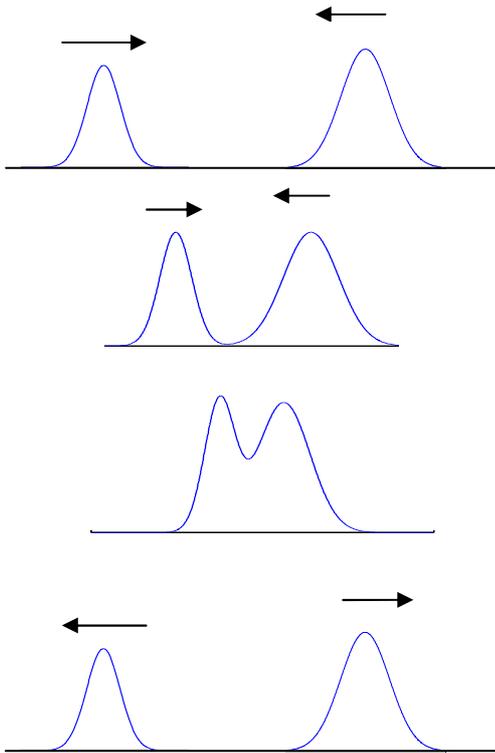
Clase 29: Partículas idénticas.

Dos partículas son idénticas si todas sus propiedades intrínsecas ($q, m, s, \text{etc.}$) son exactamente las mismas. Por ejemplo, todos los e^- del universo, todos los átomos de H, todos los p^+ , etc. Esto significa que no existe un experimento que pueda distinguir una de otra. La consecuencia de esto es que si un sistema físico contiene dos partículas idénticas, no cambian sus propiedades ni su posterior evolución si intercambiamos los roles de ambas partículas.

- *Clásicamente*: no hay problema.



Cada partícula se mueve a lo largo de una trayectoria bien definida, que nos permite distinguirla de las otras en cada instante, y seguir su evolución individual. La numeración que le imponemos es arbitraria, pero se las trata como si fueran de diferente naturaleza. Todas las constantes de movimiento son invariantes frente a un intercambio de ambas partículas.

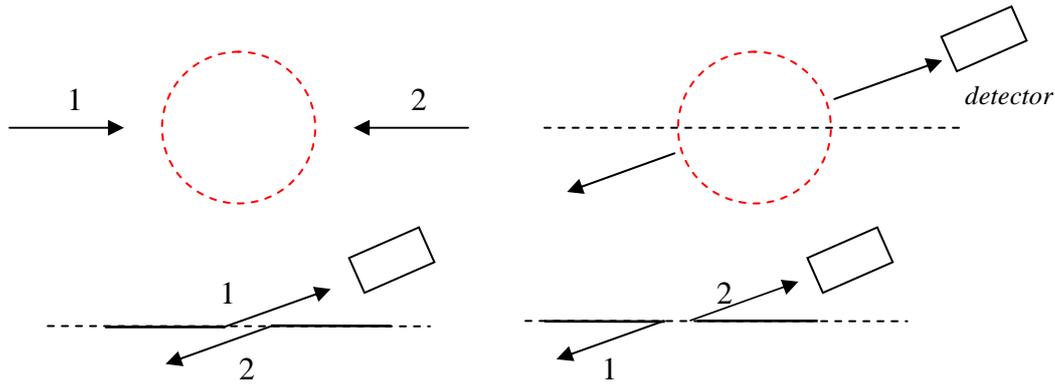


- *Cuánticamente*: la situación es totalmente diferente, ya que las partículas no tienen una trayectoria definida. Por ejemplo, si a $t = 0$, los paquetes de onda de dos partículas idénticas están completamente separados en el espacio, la evolución posterior puede mezclarlos. Esto hace que perdamos rastro de las partículas. Es decir, si detectamos una partícula en una región del espacio en la que las dos tienen probabilidad no nula de estar, no tenemos forma de saber a cuál de las dos detectamos. Por ejemplo, supongamos un choque entre dos partículas idénticas, en el sistema CM. Antes de choque, tenemos dos paquetes de onda totalmente separados, que se dirigen el uno hacia el otro. Incluso, podemos numerarlos artificialmente. Durante el choque, ambos paquetes se superponen espacialmente. Después del choque, al separarse los paquetes, no sabemos si ambos siguieron con el mismo

sentido de que tenían antes del choque, o si volvieron sobre sus pasos. Dos posibilidades, dos estados finales posibles y no podemos determinar cuál es el estado final.

- También podríamos haber tenido la siguiente situación. En una interacción entre las dos partículas, la región del espacio donde tenemos probabilidad no nula de detectar a las dos partículas se parece a una esfera cuyo radio aumenta con el tiempo. Supongamos que ponemos un detector a un cierto ángulo y detectamos a una partícula. Es cierto, ya que el impulso lineal se conserva, que la otra partícula se mueve en dirección opuesta. Sin embargo, es imposible saber si detectamos a la partícula que inicialmente

llamamos 1, o a la 2 \Rightarrow hay dos caminos diferentes que conducen a la misma situación final que detectamos:



Esto trae aparejada una dificultad adicional para calcular la probabilidad de una determinada medición, ya que necesitamos conocer el estado final del sistema y no podemos distinguir entre uno y otro. Cómo calculamos la probabilidad, tomando la suma de las probabilidades o la suma de las amplitudes de las probabilidades?:

$$|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 \text{ o } |\psi_1 + \psi_2|^2 ?$$

Vamos a contestar a esto físicamente, es decir, viendo qué consecuencias físicas tiene sobre el estado del sistema el hecho de que las partículas no se puedan distinguir.

- Empecemos considerando un sistema de dos partículas, representado por un hamiltoniano $\hat{H}(1,2)$, donde los números 1 y 2 representan a las coordenadas de las partículas 1 y 2 (es una forma más corta de escribir). Si las partículas son idénticas:

$$\hat{H}(1,2) = \hat{H}(2,1)$$

es decir, el hamiltoniano es *invariante frente al intercambio de las partículas*. Esto es una simetría y, por lo tanto, la vamos a tratar como hemos tratado todas las simetrías hasta ahora.

- Definamos un *operador de permutación* $\hat{P}(1,2)$ que lo que hace es intercambiar la partícula 1 con la 2, y viceversa, es decir:

$$\hat{P}(1,2)f(1,2) = f(2,1)$$

Vamos a ver que $\hat{H}(1,2)$ y $\hat{P}(1,2)$ conmutan:

$$\hat{P}(1,2)\hat{H}(1,2)\psi(1,2) = \hat{H}(2,1)\psi(2,1) = \hat{H}(1,2)\psi(2,1)$$

$$\hat{H}(1,2)\hat{P}(1,2)\psi(1,2) = \hat{H}(1,2)\psi(2,1)$$

$\Rightarrow [\hat{P}, \hat{H}] = 0 \Rightarrow$ tienen autofunciones comunes. Como siempre, el hamiltoniano que tiene una simetría conmuta con el operador que realiza esa operación de simetría.

- Veamos las características de las autofunciones de $\hat{P}(1,2)$ para sacar conclusiones sobre las autofunciones de $\hat{H}(1,2)$:

$\hat{P}(1,2)\psi(1,2) = \lambda\psi(1,2) = \psi(2,1) \Rightarrow \psi(2,1)$ es también autofunción de $\hat{P}(1,2)$, ya que difiere de $\psi(1,2)$ en una constante.

- Veamos qué relación hay entre $\psi(1,2)$ y $\psi(2,1)$, es decir, veamos quién es λ . Notemos que:

$$\hat{P}^2(1,2) = \hat{1}$$

En efecto:

$$\hat{P}(1,2)\hat{P}(1,2)\psi(1,2) = \hat{P}(1,2)\psi(2,1) = \psi(1,2) = \lambda^2\psi(1,2)$$

$$\Rightarrow \psi(1,2) \text{ es autofunción de } \hat{P}^2(1,2) \text{ con autovalor } 1 \Rightarrow \boxed{\lambda = \sqrt{1} = \pm 1}$$

- Esto conduce a varias conclusiones importantes!

1) $\psi(2,1) = \pm\psi(1,2) \Rightarrow \psi(1,2)$ debe ser una función simétrica o antisimétrica frente al intercambio de las partículas.

$$\left. \begin{aligned} 2) \hat{H}(1,2)\psi(1,2) &= E(1,2)\psi(1,2) \\ \Rightarrow \hat{H}(1,2)\psi(2,1) &= E(1,2)\psi(2,1) \end{aligned} \right\} \psi(1,2) \text{ y } \psi(2,1) \text{ están degeneradas. Esta degeneración se llama}$$

degeneración de intercambio.

Noten que este resultado es lo que vimos en el ejemplo del choque. Los dos estados finales posibles son equivalentes (es decir, están degenerados) y corresponden a haber intercambiado el rol de cada partícula. Esto, además está de acuerdo con que la densidad de probabilidad del sistema conjunto no puede cambiar si se intercambian las dos partículas.

Si se tiene un sistema de N partículas, este resultado se generaliza fácilmente (lo hacemos más adelante).

- Por ejemplo, supongamos dos partículas independientes. $\hat{H}(1,2)$ es:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + V_1(1) + V_2(2) \right] \psi(1,2) = E(1,2)\psi(1,2)$$

$$\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + V_1(1) \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + V_2(2) \right) \right] \psi(1,2) = E(1,2)\psi(1,2)$$

Los problemas son separables. Luego, como hemos visto:

$$\psi(1,2) = \psi_\mu(1)\psi_\nu(2) \equiv \psi_{\mu\nu} \quad (1)$$

donde $\psi_\mu(1)$ y $\psi_\nu(2)$ son las soluciones de los problemas separables, y μ y ν representan todos los números cuánticos que les corresponden. En el último miembro escribimos este producto en forma resumida, donde el primer índice de números cuánticos (μ) corresponde a la partícula 1, y el segundo (ν), a la partícula 2.

Esto está bien??!! NO!!

$\psi(1,2)$ tiene que ser simétrica o antisimétrica frente al intercambio de las dos partículas, así que el simple producto (1) no es una función de onda aceptable para el sistema de las dos partículas. Cómo sería, entonces, una buena función de onda?

- Como $\psi(1,2)$ y $\psi(2,1)$ están degeneradas, cualquier combinación lineal es autofunción. Entonces hay que buscar combinaciones lineales que sean simétricas o antisimétricas:

$$\psi_S(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\mu(1)\psi_\nu(2) + \psi_\nu(1)\psi_\mu(2)] \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{\mu\nu} + \psi_{\nu\mu}]$$

$$\psi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\mu(1)\psi_\nu(2) - \psi_\nu(1)\psi_\mu(2)] \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{\mu\nu} - \psi_{\nu\mu}]$$

Noten que, si intercambiamos los índices 1 y 2 de las partículas, $\psi_S(1,2) = \psi_S(2,1)$, y $\psi_A(1,2) = -\psi_A(2,1)$

- La densidad de probabilidad será (con la notación resumida):

$$\psi_S^* \psi_S = \frac{1}{2} [\psi_{\mu\nu}^* \psi_{\mu\nu} + \psi_{\nu\mu}^* \psi_{\nu\mu}] + \frac{1}{2} [\psi_{\nu\mu}^* \psi_{\mu\nu} + \psi_{\mu\nu}^* \psi_{\nu\mu}]$$

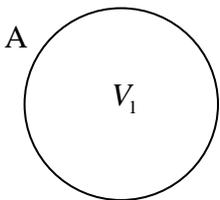
$$\psi_A^* \psi_A = \frac{1}{2} [\psi_{\mu\nu}^* \psi_{\mu\nu} + \psi_{\nu\mu}^* \psi_{\nu\mu}] - \frac{1}{2} [\psi_{\nu\mu}^* \psi_{\mu\nu} + \psi_{\mu\nu}^* \psi_{\nu\mu}]$$

$$\left| \psi_A \right|^2 = \frac{1}{2} [|\psi_{\mu\nu}|^2 + |\psi_{\nu\mu}|^2] \mp \frac{1}{2} [\psi_{\nu\mu}^* \psi_{\mu\nu} + \psi_{\mu\nu}^* \psi_{\nu\mu}]$$

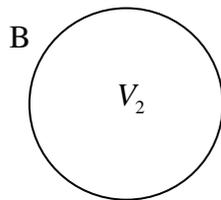
\Rightarrow Los términos del primer corchete son la suma de las densidades de probabilidad de los dos posibles estados finales (cf. con el ejemplo del choque).

\Rightarrow A esto se agregan los términos del segundo corchete que mezclan ambos estados. Estos son términos de *interferencia*, que aparecen debido a la *indistinguibilidad* de las partículas.

- Noten que, en el límite clásico, cuando los paquetes están muy separados, localizados en alguna zona del espacio:



$\psi_\mu(1)$ ó $\psi_\mu(2)$



$\psi_\nu(1)$ ó $\psi_\nu(2)$

En la zona A actúa V_1 , así que o $\psi_\mu(1)$ ó $\psi_\mu(2)$ son $\neq 0$; pero $\psi_\nu = 0$. En B actúa V_2 , así que $\psi_\nu(1)$ ó $\psi_\nu(2)$ son $\neq 0$. Por lo tanto, en los términos cruzados, si $\psi_{\mu\nu} \neq 0$, entonces $\psi_{\nu\mu} = 0$ por lo que los términos de interferencia se anulan. Entonces, en este caso, la densidad de probabilidad es análoga al caso clásico de dos partículas

indistinguibles, una en estado ψ_μ y otra en estado ψ_ν (es decir, cuando no se especifica cuál está en cada estado).

- Notemos, asimismo, que si un estado es simétrico o antisimétrico, no pierde ese carácter con el tiempo. Consideremos la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para ver la evolución del estado:

$$\hat{H}\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \Rightarrow \psi(t + dt) \equiv \psi(t) + \frac{\partial \psi}{\partial t} dt = \psi(t) + dt \underbrace{\frac{\hat{H}}{i\hbar}}_{\text{simétrico}} \psi(t) = \left(\hat{1} + dt \frac{\hat{H}}{i\hbar} \right) \psi(t)$$

\Rightarrow como el operador que aplica sobre $\psi(t)$ es simétrico, entonces $\psi(t+dt)$ va a tener las mismas características de $\psi(t)$: si $\psi(t)$ es simétrica (antisimétrica), $\psi(t+dt)$ también es simétrica (antisimétrica).

- **Bosones y fermiones**

Que la función de onda de un sistema de partículas idénticas sea simétrica o antisimétrica divide a todas las partículas del universo en dos categorías:

\Rightarrow *fermiones*, con función de onda antisimétrica;

\Rightarrow *bosones*, con función de onda simétrica.

Todas las partículas conocidas entran dentro de alguna de estas dos categorías, y obedecen esta regla empírica (para nosotros, empírica; en teoría de campos se demuestra):

\Rightarrow partículas con *spin semientero son fermiones* (e^- , p^+ , n^0 , e^+ (*positrones*), μ (*muones*), etc)

\Rightarrow partículas con *spin entero son bosones* ($h\nu$, α^{2+} , *mesones*, etc).

- Para partículas compuestas (como las partículas alfa, α^{2+}) rige la misma regla. Para ver si la función de onda de dos partículas compuestas es simétrica o antisimétrica, es decir, se permutan las dos partículas. Permutarlas significa permutar simultáneamente todas las partículas elementales de 1 con las de 2. Esta permutación deja inalterada la función de onda si las partículas compuestas están formadas por bosones o un número par de fermiones. En ese caso, la partícula compuesta es un bosón. Si las partículas compuestas contienen un número impar de fermiones, entonces van a ser fermiones.

Por ejemplo, sea la función de onda de dos partículas compuestas A y B , donde $A, B = (f_1, f_2)$ están formadas por dos fermiones. Entonces:

$$\begin{aligned} \psi(A, B) &= \psi(f_1^A, f_2^A; f_1^B, f_2^B) \\ &= -\psi(f_1^B, f_2^A; f_1^A, f_2^B) \quad \text{se intercambia el fermión } f_1^A \text{ con el } f_1^B: \text{ sale un signo negativo.} \\ &= \psi(f_1^B, f_2^B; f_1^A, f_2^A) \quad \text{se intercambia el fermión } f_2^A \text{ con el } f_2^B: \text{ sale otro signo negativo.} \\ &= \psi(B, A) \quad \text{la función de onda resulta simétrica: las partículas compuestas son } \textit{bosones}. \end{aligned}$$

Por supuesto, esto también puede determinarse viendo si el spin de las partículas compuestas es entero (bosones) o semientero (fermiones).

- Sigamos con las partículas independientes. En el caso de dos fermiones, vimos que la función de onda antisimétrica se escribe:

$$\psi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\mu(1)\psi_\nu(2) - \psi_\nu(1)\psi_\mu(2)]$$

Notemos que esta función se puede escribir de una forma más compacta como un *determinante*:

$$\psi_A(1,2) = \frac{\det \begin{bmatrix} \psi_\mu(1) & \psi_\mu(2) \\ \psi_\nu(1) & \psi_\nu(2) \end{bmatrix}}{\sqrt{2}}$$

Para dos bosones:

$$\psi_s(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\mu(1)\psi_\nu(2) + \psi_\nu(1)\psi_\mu(2)]$$

La función puede escribirse como un permanente (es como el determinante, pero todos los productos se suman):

$$\psi_s(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \psi_\mu(1) & \psi_\mu(2) \\ \psi_\nu(1) & \psi_\nu(2) \end{bmatrix}_+$$

- Esto se generaliza para N partículas: tengo combinaciones lineales simétricas o antisimétricas de N funciones:

$$\psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\dots\psi_N(N) \quad (\text{esto se llama un } \textit{producto de Hartree})$$

y tengo que sumar (o restar, según corresponda) todos los productos en los que he intercambiado dos partículas. Para bosones, todos los productos se suman, pero para fermiones, tengo que ver cuántos cambios tuve que hacer para intercambiar dos partículas, para ver si sumo o resto el producto de funciones: un garrón. Cuántos de estos productos de funciones tengo? Tantos como el número de permutaciones, o sea $N!$ Por suerte, esto es equivalente a hacer el determinante (el determinante es la función antisimétrica por excelencia) para fermiones, o el permanente para bosones:

$$\psi_{A(S)} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \dots & \psi_N(N) \end{bmatrix} \begin{matrix} - \rightarrow \textit{fermiones} \\ + \rightarrow \textit{bosones} \end{matrix}$$

En el caso de los fermiones, esta función de onda se denomina *determinante de Slater*. En la mayoría de los cálculos cuánticos de moléculas, se parte de un cálculo de partícula independiente en el campo promediado de las otras partículas. Es decir, se calcula el determinante de Slater como función de onda de partida y luego se agrega la correlación entre las partículas por diversos métodos.

- Veamos una consecuencia muy importante, que muestra el diferente comportamiento de fermiones y bosones. Supongamos que, de las N partículas, hay dos en el mismo estado de partícula. Esto significa, por ejemplo, que $\psi_1 = \psi_2$. Entonces:

$$\psi_{A(S)} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \dots & \psi_N(N) \end{bmatrix} \begin{matrix} - \rightarrow \textit{fermiones} \\ + \rightarrow \textit{bosones} \end{matrix}$$

Un determinante con dos filas (o columnas) iguales es nulo, mientras que el permanente puede tener todas sus filas (o columnas) iguales sin anularse. Qué significa esto?

\Rightarrow *dos fermiones no pueden ocupar simultáneamente el mismo estado* (la función de onda es idénticamente nulo). Esto es lo que se conoce como *principio de exclusión de Pauli*, que se cumple, por ejemplo, en los átomos o moléculas, donde no puede haber dos e^- en el mismo estado.

\Rightarrow por el contrario, *los bosones no tienen restricciones, incluso todos los bosones pueden estar simultáneamente en el mismo estado*. Como vamos a ver en la próxima clase, esto es lo que se llama un *condensado de Bose-Einstein*.

- Supongamos ahora un sistema de *dos fermiones idénticos interactuantes*, cuyo hamiltoniano no depende de \vec{S} (por ejemplo, no hay acoplamiento $\vec{L} \cdot \vec{S}$). Los estados se escriben teniendo en cuenta también la función de onda de spin, que se factoriza de la parte espacial de la función de onda:

$$\psi(1,2) = \phi(1,2)\sigma(1,2)$$

donde $\phi(1,2)$ es la parte espacial de la función de onda y $\sigma(1,2)$, la parte de spin.

La función de onda total tiene que ser antisimétrica; entonces:

si $\phi_S(1,2)$ simétrica $\Rightarrow \sigma_A(1,2)$ antisimétrica

si $\phi_A(1,2)$ antisimétrica $\Rightarrow \sigma_S(1,2)$ simétrica

Qué combinaciones tenemos? Los estados de spin de los e^- pueden ser α o β :

a) Para $\phi_S(1,2) \Rightarrow \sigma_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \Rightarrow$ esto se llama un *estado singlete* (o singulete).

$$\text{b) Para } \phi_A(1,2) \Rightarrow \sigma_S(1,2) = \left. \begin{array}{l} \alpha(1)\alpha(2) \quad (1) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \quad (2) \\ \beta(1)\beta(2) \quad (3) \end{array} \right\} \Rightarrow \text{esto se llama un } \textit{estado triplete}.$$

Estas cuatro funciones están degeneradas. Eso es fácil de ver. Si $\hat{H}(1,2)$ es independiente de \vec{S} , la función $\sigma(1,2)$ es transparente a $\hat{H}(1,2)$; $\phi_S(1,2)$ y $\phi_A(1,2)$ son autofunciones espaciales de $\hat{H}(1,2)$, y con la misma E (degeneración de intercambio). Entonces, tenemos 4 estados que solo se diferencian en el estado de spin. Podemos interpretarlo físicamente calculando:

$$S_z(1,2)\sigma(1,2) = [S_z(1) + S_z(2)]\sigma(1,2) = \hbar m_s \sigma(1,2)$$

donde m_s es el número cuántico para el par de partículas y $S_z(1)$ actúa sobre las funciones de la partícula 1, y $S_z(2)$, sobre las de la partícula 2.

$$\begin{aligned} 1) [S_z(1) + S_z(2)] \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] &= \\ &= \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{2} \alpha(1)\beta(2) - \frac{1}{2} \alpha(1)\beta(2) - \frac{1}{2} \alpha(2)\beta(1) + \frac{1}{2} \alpha(2)\beta(1) \right] = 0 \Rightarrow m_s = 0 \end{aligned}$$

$$2) [S_z(1) + S_z(2)] \alpha(1)\alpha(2) = \frac{\hbar}{2} [\alpha(1)\alpha(2) + \alpha(1)\alpha(2)] = \hbar \alpha(1)\alpha(2) \Rightarrow m_s = 1$$

$$3) [S_z(1) + S_z(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] =$$

$$= \frac{\hbar}{2\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) - \alpha(2)\beta(1)] = 0 \Rightarrow m_s = 0$$

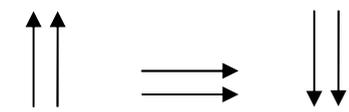
$$4) [S_z(1) + S_z(2)] \beta(1)\beta(2) = -\frac{\hbar}{2} [\beta(1)\beta(2) + \beta(1)\beta(2)] = -\hbar\beta(1)\beta(2) \Rightarrow m_s = -1$$

• Para ver a qué estados de spin corresponden estas proyecciones, podemos aplicar lo que vimos para sumar dos impulsos angulares, es decir, en este caso, el spin total del sistema de las dos partículas puede ser:

$$|s_1 - s_2| \leq s \leq s_1 + s_2 \Rightarrow \boxed{0 \leq s \leq 1}$$

Entonces, el *estado singlete* corresponde a que los spines de las partículas se acoplen a $s = 0$, mientras que en el *triplete*, se acoplan a $s = 1$ (con sus tres proyecciones). Por lo tanto:

 \Rightarrow el estado singlete corresponde a que los dos spines de las partículas sean antiparalelos (\neq función de spin, ya que la función espacial es simétrica).

 \Rightarrow el estado triplete corresponde a que los dos spines de las partículas sean paralelos (la función espacial es antisimétrica, por lo tanto las dos partículas pueden tener el mismo estado de spin). Nota: * no es una representación muy realista.

$m_s = 1$ $m_s = 0$ $m_s = -1$

• Veamos una consecuencia importante del estado de spin en el que pueden estar los e^- .

Supongamos que queremos acercarnos espacialmente a los dos e^- , es decir, tal que $\vec{r}_1 \approx \vec{r}_2$:

\Rightarrow Si tienen sus spines acoplados a 1, es decir, están en un estado triplete, la parte espacial de la función de onda tiene que ser antisimétrica. Entonces:

$$\phi_A(1,2) = -\phi_A(2,1)$$

$$\vec{r}_1 \approx \vec{r}_2 \Rightarrow \phi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = -\phi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_1) \Rightarrow \phi_A \rightarrow 0$$

Los dos e^- no pueden acercarse espacialmente; es *como si* se repelieran, pero esto no se debe a una interacción de coulomb entre ellos sino a su *estado de spin*.

\Rightarrow Si tienen sus spines acoplados a 0, es decir, están en un estado singlete, la parte espacial de la función de onda tiene que ser simétrica. Entonces:

$$\phi_S(1,2) = \phi_S(2,1)$$

$$\vec{r}_1 \approx \vec{r}_2 \Rightarrow \phi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = \phi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_1) \Rightarrow \phi_S \neq 0$$

(no hay ninguna restricción – incluso puede tener un valor grande)

Los dos e^- pueden acercarse espacialmente; es *como si* se atrajeran, ya que no existen restricciones para ϕ_S . Otra vez, esto no es producto de una interacción electrostática, sino del estado de spin.

• Esto se llama *interacción de intercambio* y no tiene análogo clásico. Noten que no es una interacción que aparezca explícitamente en el hamiltoniano, sino que aparece implícitamente al considerar el spin.

Dijimos que las propiedades fundamentales se manifiestan a través de sus interacciones. Bueno, esta es una de ellas.

Clase 30: Estadísticas cuánticas.

Vamos a considerar solo el caso de partículas no interactuantes. En ese sentido, se puede considerar al sistema de N partículas como un gas ideal, con la novedad de que ahora lo vamos a tratar desde un punto de vista cuántico. Esto permite estudiar, por ejemplo, sistemas a bajas temperaturas o a densidades elevadas (recordar las restricciones que se tenía para el gas ideal clásico). Igualmente, permite estudiar “gases” no clásicos, como son los gases de fotones o los e^- de conducción en los metales.

Cuál es la diferencia fundamental entre el caso clásico y el cuántico? La indistinguibilidad de las partículas, como vimos en la clase 29.

- *Clásico*: aunque las partículas sean idénticas, se las trata como distinguibles \Rightarrow estadística de Maxwell Boltzmann (MB).
- *Cuántico*: las partículas idénticas se consideran indistinguibles y esto impone condiciones de simetría a la función de onda, frente al intercambio de dos partículas cualesquiera. El resultado neto es que al intercambiar dos partículas no se obtiene un nuevo estado posible. Esto impone que, al contar los estados posibles para todo el gas (es decir, el número de configuraciones), las partículas tienen que ser consideradas como indistinguibles.

Dentro de las estadísticas cuánticas, tenemos dos casos:

\Rightarrow partículas con spin entero (bosones) \Rightarrow estadística de Bose-Einstein (BE).

\Rightarrow partículas con spin semientero (fermiones) \Rightarrow estadística de Fermi-Dirac (FD).

- *Ejemplo*: supongamos un “gas” formado por solo 2 partículas, A y B. Supongamos que cada partícula puede estar en 3 estados cuánticos posibles, ψ_1, ψ_2 y ψ_3 . Vamos a contar todos los estados posibles del gas para las tres estadísticas. Esto es lo mismo que preguntarse de cuántas maneras pueden ponerse dos partículas en los tres estados de una partícula:

1) MB: partículas distinguibles; en cada estado puede haber cualquier número de partículas.

ψ_1	ψ_2	ψ_3
AB	-	-
-	AB	-
-	-	AB
A	B	-
B	A	-
A	-	B
B	-	A
-	A	B
-	B	A

$$n_c = 3^2 = 9 \text{ estados posibles}$$

Notar que en MB la función de onda puede escribirse:

$$\psi_n(A, B) = \psi_i(A)\psi_j(B)$$

2) BE: partículas indistinguibles; en cada estado puede haber cualquier número de partículas.

ψ_1	ψ_2	ψ_3
AA	-	-
-	AA	-
-	-	AA
A	A	-
-	A	A
A	-	A

Indistinguibles: $B = A$

$$n_B = \underbrace{3}_{\text{de 2}} + \underbrace{3}_{\text{de 1}} = \underbrace{3^2}_{\text{todos}} - \underbrace{3}_{\text{los repetidos}} = n_C - 3 = 6 \text{ estados posibles}$$

Notar que en BE la función de onda debe ser simétrica frente al intercambio de partículas.

3) FD: partículas indistinguibles; en cada estado no puede haber más de una partícula.

ψ_1	ψ_2	ψ_3
A	A	-
-	A	A
A	-	A

Indistinguibles: $B = A$

$$n_F = n_B - \underbrace{3}_{\text{de 2}} = 3 \text{ estados posibles}$$

Notar que en FD la función de onda debe ser antisimétrica frente al intercambio de partículas.

- Este ejemplo muestra otro hecho interesante. Si calculamos:

$$R = \frac{\text{probabilidad de que haya 2 partículas en el mismo estado}}{\text{probabilidad de que haya 2 partículas en estados diferentes}}$$

Vemos que:

$$\left. \begin{aligned} R_C &= \frac{3}{6} = \frac{1}{2} \\ R_B &= \frac{3}{3} = 1 \\ R_F &= \frac{0}{3} = 0 \end{aligned} \right\} \text{ los bosones tienen una tendencia a agruparse aún mayor que las partículas clásicas.}$$

- Vamos a encontrar la forma que tienen las distribuciones de Bose-Einstein y de Fermi-Dirac.

Recordemos que MB, en el caso discreto es:

$$n_s = N \frac{g_s e^{-\beta \epsilon_s}}{\sum_s g_s e^{-\beta \epsilon_s}} \quad \text{y la probabilidad:} \quad \frac{n_s}{N} = \frac{g_s e^{-\beta \epsilon_s}}{\sum_s g_s e^{-\beta \epsilon_s}}$$

donde $g_s \equiv$ degeneración del nivel ϵ_s . En rigor, el método que usamos para encontrar esta distribución fue suficientemente general (la única hipótesis era que las partículas no interactuaban), con dos condiciones de vínculo:

$$N = \sum_s n_s \quad n_s \equiv \text{población del nivel } \epsilon_s$$

$$E = \sum_s n_s \epsilon_s$$

Cuál es la diferencia ahora?

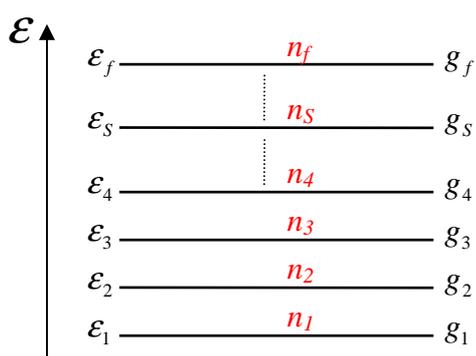
1) MB: n_s puede ser cualquier cosa, pero además, como las partículas son distinguibles, cualquier permutación de 2 partículas tiene que considerarse como un estado diferente, aunque $\{n_1, n_2, \dots, n_N\}$ permanezcan invariantes.

2) BE: ídem MB, solo que la única restricción es:

$$\sum_s n_s = N \quad (\text{no se consideran las permutaciones})$$

3) FD: las únicas posibilidades son $n_s = 0, 1$

- La idea es encontrar la distribución más probable, que corresponde a la situación de equilibrio, es decir, calcular la probabilidad de una configuración y maximizarla, sujeta a las condiciones de vínculo.
- Supongamos un sistema de N partículas y energía total E , en equilibrio a una temperatura T , sometido a ciertos potenciales externos (recuerden que despreciamos los potenciales de interacción entre partículas). Los potenciales externos actúan sobre cada partícula individualmente, por lo que **conocemos** las energías y los estados posibles para cada partícula. Recordemos, además que la probabilidad de que una partícula vaya a cualquier estado es la misma (o sea, no hay estados privilegiados; todos son igualmente probables).
- Planteamos, como hicimos con MB, un sistema de niveles, y la mínima energía de partícula es ϵ_1 .



Queremos saber cómo se distribuyen las N partículas en los niveles, es decir, cuál es la configuración más probable, sujeta a las condiciones de vínculo:

$$\left. \begin{aligned} N &= \sum_s n_s \\ E &= \sum_s n_s \epsilon_s \end{aligned} \right\} n_s \equiv \text{población del nivel } \epsilon_s$$

Es decir, encontrar el conjunto de poblaciones $\{n_1, n_2, \dots, n_f\}$ que maximiza la multiplicidad de la configuración.

- Sea $\Omega(n_1, \dots, n_f)$ la multiplicidad de la configuración en función de las poblaciones, es decir, el número de maneras de construir la distribución.
- Vamos a calcular $\Omega(n_1, \dots, n_f)$ para las dos estadísticas cuánticas.

a) FD

En FD, no podemos decir cuáles partículas van a cada estado (son indistinguibles), sino cuál estado (es decir, cuál de los g_s estados de energía ϵ_s) está ocupado.

Supongamos, por un momento, que son distinguibles. El número de maneras en que las n_s partículas pueden ponerse en los g_s estados lo calculamos así:

→ la primera partícula puede ir a cualquiera de los g_s estados;

→ la segunda, a cualquiera de los $(g_s - 1)$ estados restantes;

.....

Entonces:

$$\Omega_s = g_s(g_s - 1)(g_s - 2)\dots(g_s - (n_s - 1)) = \frac{g_s!}{(g_s - n_s)!}$$

Pero como son indistinguibles, no me interesa cuál va a cada estado, así que divido por el número de permutaciones de las n_s partículas, es decir $n_s!$ (estoy eliminando las repeticiones):

$$\Omega_s = \frac{g_s!}{(g_s - n_s)!n_s!} = \binom{g_s}{n_s}$$

Para todos los estados de todos los niveles, multiplico el número de formas de armar cada nivel:

$$\boxed{\Omega(n_1, \dots, n_f) = \prod_{s=1}^f \binom{g_s}{n_s}}$$

b) BE

No importa qué partículas van a cada estado, pero no tenemos restricciones sobre el número de partículas en cada estado.

Tengo g_s estados de energía ε_s y n_s partículas para distribuir entre esos estados de cualquier manera (no importa cuáles, sino cuántas). Lo puedo pensar así: pongo las n_s partículas en fila y “reparto” los g_s estados entre ellas. El análogo sería tener n_s bolitas y separadores que me indican hasta qué bolita entra en cada celda. Cuántos separadores necesito? $(g_s - 1)$ separadores.



Y ahora permuto juntos las n_s bolitas y los $(g_s - 1)$ separadores, es decir, tengo $(n_s + g_s - 1)$ “cosas” para permutar juntas. O sea:

$$(n_s + g_s - 1)!$$

Como tengo que eliminar las repeticiones, divido por $n_s!$ y $(g_s - 1)!$:

$$\Omega_s = \frac{(n_s + g_s - 1)!}{n_s!(g_s - 1)!} = \binom{n_s + g_s - 1}{n_s} \quad \text{esto se llama combinaciones sin repetición.}$$

Entonces, para todos los estados:

$$\boxed{\Omega(n_1, \dots, n_f) = \prod_{s=1}^f \binom{n_s + g_s - 1}{n_s}}$$

-----⊗-----

- Ahora, el procedimiento es el mismo que seguimos para MB, es decir, se maximiza $\Omega(n_1, \dots, n_f)$ sujeto a las condiciones de vínculo. No lo vamos a hacer otra vez (no me lo agradezcan) porque es exactamente igual que con MB.

- Se llega a:

1) MB:

$$n_s = \frac{g_s}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s}} \quad \text{donde } \alpha \equiv \text{multiplicador de Lagrange asociado al número de partículas, y}$$

$$\beta = \frac{1}{kT} \equiv \text{multiplicador de Lagrange asociado a la energía}$$

2) FD:

$$n_s = \frac{g_s}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s} + 1} = \frac{g_s}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} + 1} \quad \text{con } \mu = -\frac{\alpha}{\beta}$$

3) BE:

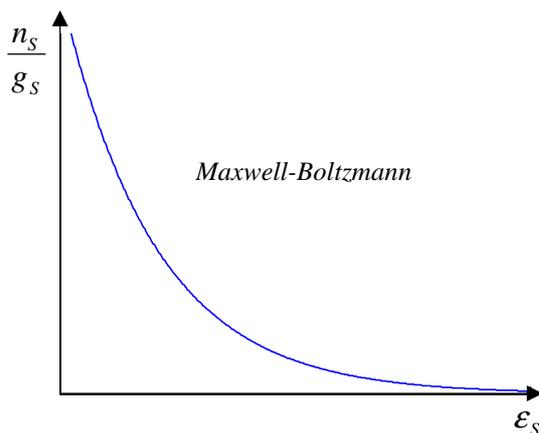
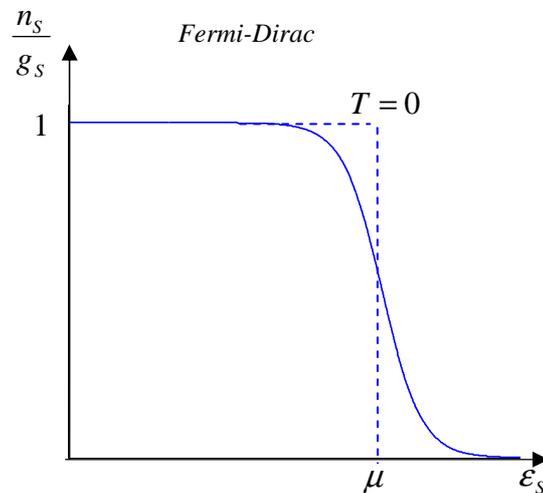
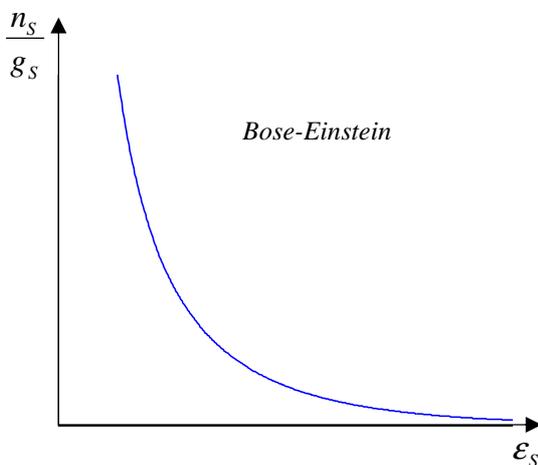
$$n_s = \frac{g_s}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s} - 1} = \frac{g_s}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} - 1}$$

De la estadística de BE, podemos también encontrar la estadística que corresponde a los fotones (recordemos que son bosones, con $s = 1$). Para los fotones, no hay restricciones sobre el número de ellos y, por lo tanto, $\alpha = 0$. Entonces:

$$n_s = \frac{g_s}{e^{\beta \epsilon_s} - 1}$$

Es decir, recuperamos la estadística de Planck!

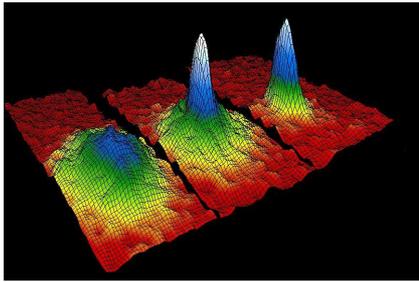
- Qué pinta tienen estas distribuciones?



1) BE y FD decaen a T altas o energías ϵ_s altas. Para esos límites, tienden a la distribución de MB (clásica).

2) BE: las partículas tienden a estar todas en el estado de energía más bajo. Eso es lo que se llama un *condensado de bosones*. Esto define la situación a $T \rightarrow 0^{\circ}K$. Por ejemplo, el ${}^4\text{He}$ es un bosón y, a

temperaturas cercanas a $0^{\circ}K$ tiene propiedades de superfluido, que se debe justamente a la condensación de Bose. Esto se entiende así: partículas, todas con el mismo impulso, al chocar, no intercambian impulso y, por lo tanto, se desplazan sin molestarse. El ^3He es un fermión y no tiene propiedades de superfluido.



Esta es la imagen de la distribución de impulsos de un condensado de Bose. Se ve que las partículas prácticamente se distribuyen alrededor de un único valor, es decir, todos en el mismo estado.

3) FD: tienden a estar ocupados los niveles de energía más bajos, pero la $\langle \epsilon \rangle \neq 0$ pues $n_s = 0,1$ (principio de exclusión de Pauli) y por lo tanto, hay más niveles ocupados.

- Para $\epsilon_s = \mu \Rightarrow \frac{n_s}{g_s} = \frac{1}{2}$

A temperaturas altas, $\beta\mu = \frac{\mu}{kT} \ll 1 \Rightarrow e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} \cong e^{\beta\epsilon_s} \gg 1 \Rightarrow FD \rightarrow MB$

- Para $\epsilon_s \ll \mu$, $\Rightarrow \frac{n_s}{g_s} \rightarrow 1$: los estados con $\epsilon_s < \mu$ están ocupados.

- Para $\epsilon_s \gg \mu \Rightarrow \frac{n_s}{g_s} \cong e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)} \Rightarrow$ cae exponencialmente como MB \Rightarrow los estados con $\epsilon_s > \mu$ tienden a estar desocupados.

- Esta energía $\mu = \epsilon_F$ se llama *energía de Fermi*, y marca la transición entre estados ocupados y desocupados (obviamente, esto es estricto a $T = 0$). Igualmente se define T_F tal que $\mu = kT_F$, y entonces:

$$n_s = \frac{g_s}{e^{\beta(\epsilon_s - \epsilon_F)} + 1}$$

Pasando al continuo:

$$dn = \frac{\rho(\epsilon)d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon - \epsilon_F)} + 1}$$

- Por el principio de exclusión de Pauli, ningún estado cuántico puede ser ocupado por más de un fermión. Esto significa que no puede existir una condensación de fermiones a $T = 0^{\circ}K$, como en el caso de los bosones. Por esta razón, un gas de fermiones presenta una presión mayor que la de un gas de partículas clásicas (debido a que tienden a estar más separados). Esta presión es la que estabiliza a una estrella de neutrones o a una enana blanca (que es un gas de Fermi de e^-), contra la fuerza gravitatoria, que tendería a hacerlas colapsar. Solo cuando la estrella es muy másica, la gravedad supera a esta “fuerza repulsiva” y la estrella colapsa, por ejemplo, en un agujero negro.

• **Ejemplo: gas de e^- de conducción en los metales.**

Supongamos un gas de e^- . En un metal, en primera aproximación, es posible despreciar la interacción entre los e^- de conducción, por lo que se lo puede tratar como un gas ideal cuántico. Su concentración es tan alta que a temperatura ordinaria, no puede ser tratado con estadísticas clásicas, por lo que se necesita la estadística de Fermi-Dirac.

• Ya vimos que, en un sólido, las energías posibles se dividen en bandas. Las bandas inferiores están totalmente llenas, mientras que la banda superior, *banda de conducción*, se llena hasta la energía de Fermi, ϵ_F . Vamos a estimar esa energía.

• Como la banda de conducción es la de energía más alta, el comportamiento de los e^- es prácticamente el de un gas de e^- libres confinados en una caja de potencial (esto se cumple más rigurosamente a $T=0^{\circ}K$), esto es, un pozo infinito en 3 dimensiones, de dimensiones a_x, a_y, a_z :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = \epsilon\psi \quad \text{con } \psi(x, y, z) = 0 \text{ en las fronteras (1)}$$

$$\Rightarrow \psi(x, y, z) \cong e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

Estamos considerando solo estados de traslación, es decir falta considerar la degeneración por los dos estados de spin. Recordemos que, en un pozo infinito en una dimensión:

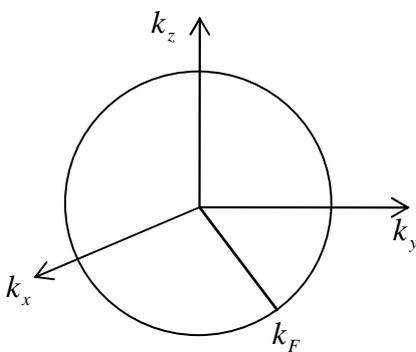
$$\epsilon_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m} \frac{n^2}{a^2}$$

Extrapolando este resultado a tres dimensiones, por las condiciones de contorno (1):

$$\epsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \text{con } \boxed{k_i = \frac{n_i\pi}{a_i}}$$

La ϵ_F va a ser entonces:

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$



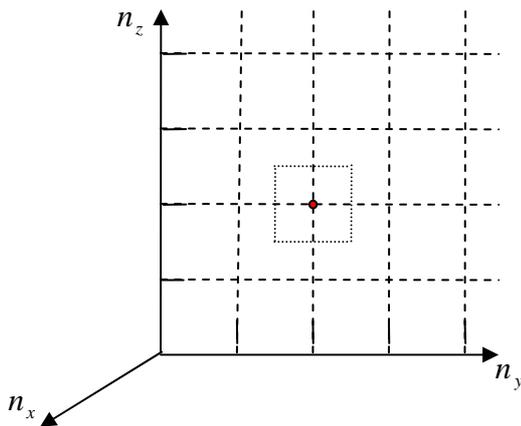
A $T=0^{\circ}K$, los estados con $k < k_F$ van a estar ocupados y aquellos con $k > k_F$ van a estar vacíos (estados vacantes). Esto se puede representar diciendo que, en el espacio k , los estados dentro de una esfera de radio k_F van a estar llenos. Esta esfera se denomina *esfera de Fermi*.

- Como los niveles de energía de los e^- están muy próximos, podemos escribir una distribución de FD para el caso continuo:

$$dN = \frac{\rho(\epsilon)d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\epsilon_F)} + 1}$$

donde $dN \equiv$ número de e^- con energías en $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$; $\rho(\epsilon)d\epsilon \equiv$ número de estados en ese rango de energías.

- Calculemos $\rho(\epsilon)$. El número de autovalores entre $(n_i, n_i + dn_i)$ es (lo dibujamos en dos dimensiones; cf. con la teoría de Rayleigh-Jeans, clase 11) es:



$$\rho \equiv \frac{\text{número de puntos } (n_x, n_y, n_z)}{dV}$$

El “ dn_i ” más chico que se puede tomar sobre cada eje es de longitud unidad, por lo que $dV = dn_x dn_y dn_z = 1$

El número de puntos que entran en dicho volumen es 1. (Noten que tomamos un volumen unidad pero desde la mitad de cada intervalo, porque si no, estaríamos contando puntos que se comparten en otros volúmenes).

Entonces, el número de puntos en el volumen elemental es igual al volumen elemental:

$$\rho = 1 \Rightarrow d^3n = dn_x dn_y dn_z$$

En función de k :

$$d^3n = \frac{a_x}{\pi} \frac{a_y}{\pi} \frac{a_z}{\pi} dk_x dk_y dk_z = \frac{V}{\pi^3} dk_x dk_y dk_z \Rightarrow \frac{V}{\pi^3} = \rho_k \equiv \text{densidad de estados en el espacio } k$$

- En función del módulo de \vec{k} :

$$\rho_k d^3k = \frac{V}{\pi^3} k^2 dk d\Omega \Rightarrow \text{para obtener el número de estados entre } (k, k + dk) \text{ y cualquier dirección, } dN_k,$$

integramos sobre el ángulo sólido, pero solo en el primer cuadrante ya que $(n_x, n_y, n_z) > 0$:

$$\Rightarrow \rho_k dk = \frac{V}{\pi^3} k^2 \frac{4\pi}{8} dk = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk$$

$$\boxed{\rho_k dk = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk \equiv dN_k}$$

Esta es la densidad de estados de translación dentro de la esfera de Fermi. En función de la energía:

$$\rho_k dk = \rho(\epsilon) d\epsilon$$

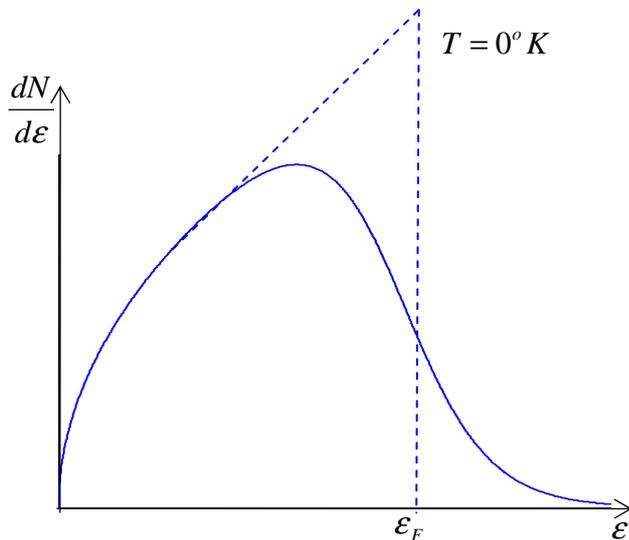
$$\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow d\epsilon = \frac{\hbar^2}{m} k dk \Rightarrow dk = \frac{m}{\hbar^2 k} d\epsilon = \frac{m}{\hbar^2} \frac{\hbar}{(2m\epsilon)^{1/2}} d\epsilon$$

Con esto:

$$\rho(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{V}{2\pi^2} \underbrace{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}}_{k^2} \underbrace{\frac{m}{\hbar}}_{dk} \frac{1}{(2m\varepsilon)^{\frac{1}{2}}} d\varepsilon$$

$$\rho(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{V}{4\pi^2} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon}}{\hbar^3} d\varepsilon$$

y la distribución resulta:



$$dN = \frac{V}{4\pi^2} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon}}{\hbar^3} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \varepsilon_F)} + 1} d\varepsilon$$

- Para calcular la energía de Fermi a $T = 0^\circ K$, basta con considerar que el número de estados dentro de la esfera de Fermi sea igual a N , o sea, tantos como partículas. Todos los estados ocupados:

$$dN_k = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk \Rightarrow \text{integrarnos sobre } k \text{ hasta } k_F \text{ y consideramos la degeneración de spin, o sea,}$$

multiplicamos por 2:

$$N = \frac{2V}{2\pi^2} \int_0^{k_F} k^2 dk = \frac{V}{\pi^2} \frac{1}{3} k_F^3 \Rightarrow k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$\Rightarrow \varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}$$

- Por ejemplo, el Cu tiene una densidad $\rho = 9 \frac{g}{cm^3}$, y peso atómico 63.5. Por lo tanto, hay:

$$\frac{9}{63.5} = 0.14 \frac{\text{moles}}{cm^3}$$

Con 1 e^- de conducción por átomo, en un mol tenemos:

$$\frac{N_a}{V} = 8.4 \times 10^{22} \frac{e^-}{cm^3} \text{ con una masa } m \approx 10^{-27} g$$

La energía de Fermi resulta:

$$\varepsilon_F \approx 1.1044 \times 10^{-18} j = 6.89 eV$$

Además, se puede definir una *temperatura de Fermi* $T_F = \frac{\varepsilon_F}{K} \approx 80000^\circ K$. Esto muestra que, aun para temperaturas elevadas, estamos en la región en que $\beta\mu = \beta\varepsilon_F \gg 1$. O sea que la región de transición es muy estrecha y se parece a la situación en la que $T \rightarrow 0$.

-----⊗-----

- A medida que se aumenta la temperatura del metal que contiene el gas de Fermi, los e^- se excitan por las colisiones con los átomos que se agitan térmicamente, y ocupan estados de energía superior. Pero, de acuerdo con Pauli, solo pueden ir a estados vacantes. A las temperaturas normales, la energía térmica que se le puede dar a un e^- es pequeña comparada con la energía de Fermi, para que ocupen estados con $\varepsilon > \varepsilon_F$. Por ese motivo, solo una fracción pequeña puede excitarse.